



TITLE:

有機スズ化合物の環境動態に関する研究 - 船底塗料,防汚剤に使用されるトリブチルスズを中心として(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

渡邊, 信久

CITATION:

渡邊, 信久. 有機スズ化合物の環境動態に関する研究 - 船底塗料,防汚剤に使用されるトリブチルスズを中心として. 京都大学, 1994, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1994-07-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3096531>

RIGHT:

有機スズ化合物の環境動態に関する研究

—船底塗料、防汚剤に使用されるトリブチルスズを中心として—

渡 邊 信 久

目次

序章 本研究の目的と概要	10
1 章 本研究の背景	15
はじめに	15
1-1 有機スズの発生源	16
1-1-1 有機スズの用途・使用量	16
1-1-2 船底塗料への使用	16
1-1-3 有機スズの単位の表記方法について	18
1-2 環境中での有機スズ濃度	20
1-2-1 水・底質中濃度	20
1-2-2 生物試料中のTBT	21
1-2-3 三重県鳥羽湾でのDBT, TBT濃度	24
1-3 有機スズの毒性	26
1-4 有機スズに関わるクライテリアおよび規制	29
1-4-1 有機スズに関わるクライテリア	29
1-4-2 有機スズの規制	29
1-5 まとめ	30
2 章 有機スズ化合物の分析	33
はじめに	33
2-1 ガスクロマトグラフによる有機スズの分析方法	34
2-1-1 概論	34
2-1-2 有機スズの抽出方法	35
2-1-3 誘導体の生成	36
2-1-4 検出器	37
2-2 水素化-バージ/トラップ-原子吸光法	39
2-2-1 概論	39
2-2-2 装置	39
2-2-3 試薬および操作	40
1) 試薬	
2) 操作	
(1) 水質試料	
(2) 底質試料	
2-2-4 結果	41
1) クロマトグラム	
2) 感度及び検出限界	
3) 底質からの抽出と抽出液の分析	
4) 環境試料への適用	

2-2-5	5) MBTについて 考察	45
	1) 水素化/バージの条件 (1) 酸性度とpH (2) 水素化物発生妨害 (3) 水素化物の試料水からのバージ	
	2) トラップ/カラムの条件 (1) 化学種の分離 (2) 侵入水分によるトラップ/カラムの劣化 (3) シラン処理を施したW字管の使用 (4) トラップ/カラムの水分の維持 (5) トラップ/カラムの交換	
2-3	まとめ	51
3章	TBTの環境中での分解	55
	はじめに	55
3-1	有機スズの物理・化学的性質	56
3-1-1	融点・沸点	56
3-1-2	水に対する溶解度	57
3-1-3	TBTの水中での形態	59
3-1-4	水と油分の間の分配(分配係数)	59
3-2	TBTの光分解	62
3-2-1	背景	62
3-2-2	実験 1) 光源・装置 2) 試料 3) 実験方法	64
3-2-3	結果	67
3-2-4	考察 1) 従来の報告との関係 2) マトリックスによる違い 3) DBTの光分解性	72
3-3	TBTの水中での生物分解	76
3-3-1	背景	76
3-3-2	実験 1) 試料 2) 実験方法 3) 実験結果	77
3-3-3	考察 1) 馴致と水域の栄養状態の影響 2) DBTの生物分解性 3) 滅菌試料での濃度減少について	82
3-4	底質中でのTBTの分解	84
3-4-1	背景	84

3-4-2	実験 1) 試料・実験方法 2) 結果	84
3-4-3	考察	84
3-5	TBTの揮散の可能性	86
3-5-1	化学物質の水中からの揮散に適用する二重境膜モデル 1) 理論 2) 物質移動係数の値	86
3-5-2	TBTの蒸気圧、溶解度およびヘンリー定数 1) TBTの蒸気圧 2) TBTの溶解度 3) ヘンリー定数の算出	87
3-5-3	揮散による半減期の試算および考察	88
3-6	まとめ	91
4章	水-底質系での有機スズの移動性に関する研究	94
	はじめに	94
4-1	有機スズの収着 4-1-1 実験 4-1-2 結果・考察 4-1-3 固液分離法の検討	96 96 97 99
4-2	底質中の拡散 4-2-1 水-固体共存系での濃度の表示方法 4-2-2 底質中の拡散の基礎式 4-2-3 底質中の拡散係数の実測例 4-2-4 TBTとDBTの底質中での拡散係数	101 101 102 104 105
4-3	水-底質界面境膜抵抗モデルでの物質移動 4-3-1 背景 4-3-2 実験 1) 実験装置 2) 方法 4-3-3 結果・解析 1) 結果 2) 解析 4-3-4 考察 1) 分配係数の見積について 2) 初期吸着について 3) 拡散支配モデルの適用の試み 4) 直上水と底質表面粒子との収着を考慮した物質移動モデル	108 108 108 111 116
4-4	巻き上げられた底質土からの有機スズの脱着 4-4-1 底質の巻き上げの重要性 4-4-2 実験	124 124 124

4-4-3	解析方法および結果	124
	1) 解析方法	
	2) 実験結果とその解析	
4-4-4	考察	129
	1) 瞬間的な収着（吸着も含めた）過程について	
	2) 巻き上げに伴って直上水に放出される化学物質	
	3) 亜鉛の再吸着現象	
4-5	まとめ	132
5章	環境動態モデルを用いた有機スズの運命評価	134
	はじめに	134
5-1	モデル化による環境運命の評価について	135
5-1-1	コンパートメントモデルによる手法	135
	1) 概念と基礎式	
	2) 単位系の整理	
5-1-2	モデル化によって得られる情報	141
5-2	TBTの環境動態モデル	142
5-2-1	評価環境と基礎式	142
5-2-2	パラメータの値	146
	1) 浮泥層の体積	
	2) 浮泥層、底質下層部の粒子乾燥密度	
	3) SS沈降量	
	4) 浮泥層-水間の物質移動係数	
	5) 水の系外との交換速度	
	6) 分配係数	
	7) 水中での分解速度定数	
	8) 浮泥層での分解速度定数	
	9) 底質下層部での分解速度定数	
	10) 分子拡散係数	
	11) 環境への進入速度	
5-3	TBTの環境運命に関する試算	150
5-3-1	一定の速度でTBTが環境に進入したときの濃度プロファイル	150
5-3-2	各単位進入量の寄与	153
5-3-3	底質汚染の評価	154
5-4	まとめ	160
6章	結論	162
Appendix 1	t _{1/2} 推定による半減期の区間推定	167
Appendix 2	収着性物質の拡散方程式の扱い	171
謝辞		174

図表 一覧

1 章

図1-1	船底塗料からの有機スズの溶出速度 (分散タイプと共重合タイプの比較)
図1-2	主要なTBT化合物の構造式
図1-3	生物濃縮係数の変動 (a) 周辺水中濃度と生物濃縮係数 (b) 底質中濃度と貝類中の濃度
図1-4	海水・底質の採取地点（三重県鳥羽湾）
表1-1	主要な有機スズの用途
表1-2	水環境中での有機スズ検出の報告頻度
表1-3	海水中でのTBTの濃度レベル
表1-4	底質中でのTBTの濃度レベル
表1-5	TBTの生物濃縮係数
表1-6	三重県鳥羽湾の海水・底質中のDBT, TBT濃度
表1-7	トリ体の有機スズが最も影響を強く与える生物種
表1-8	ラットに対する有機スズの経口急性毒性（LD ₅₀ 値）
表1-9	TBTの水生生物に対する毒性（LC ₅₀ ）

2 章

図2-1	ガスクロマトグラフによる排水中のTBTとTPTの分析フローの例
図2-2	主要な有機溶媒の極性の順位
図2-3	テトラブチルスズの放射光スペクトル
図2-4	石英炉水素フレイム（原子吸光分析の検出器に使用）
図2-5	水素化-バージ/トラップ-原子吸光法の装置
図2-6	トラップカラムのニクロム線に供給する電力のプログラム
図2-7	得られるクロマトグラム
図2-8	底質抽出液の標準添加法による定量と 蒸留水マトリックス（標準物質）の検量線 (a) DBTの定量 (b) TBTの定量
図2-9	シラン処理の手順とガラス表面で起こる反応
表2-1	水素化-バージ/トラップ原子吸光法の感度と検出限界
表2-2	底質試料を用いた添加回収実験
表2-3	底質抽出液の分析における内部標準法と標準添加法の定量値
表2-4	水素化-バージ/トラップ-原子吸光法とGC/MS法の定量値
表2-5	有機溶媒が水素化/バージに与える影響
表2-6	有機スズ水素化物の蒸気圧
表2-7	トラップ/カラムの劣化対策

3 章

図3-1	メスフラスコ中の海水に溶解したTBTの光分解 (高圧水銀ランプによる照射)
------	--

- 図3-2 地球に到達する太陽光線の波長分布
- 図3-3 実験に用いた人工光源の波長スペクトルと、照射強度－距離の関係
- 図3-4 硬質ガラスの紫外線の透過／吸収
- 図3-5 光分解実験装置
- 図3-6 水中のTBTの光分解
(低圧水銀ランプ：中心波長254nm, 照射強度0.25～0.3mW/cm²)
(a) 蒸留水マトリックス
(b) 天然淡水マトリックス
(c) 天然海水マトリックス
(d) コントロール実験（天然海水）
- 図3-7 水中のTBTの光分解
(高圧水銀ランプ：中心波長366nm, 照射強度5～10mW/cm²)
(a) 蒸留水マトリックス
(b) 天然淡水マトリックス
(c) 天然海水マトリックス
- 図3-8 水中のTBTの光分解（太陽光：5月上旬）
(a) 蒸留水マトリックス
(b) 天然淡水マトリックス
(c) 天然海水マトリックス
(d) コントロール実験（天然海水）
- 図3-9 弱い光の照射の下での蒸留水中でのTBTの濃度
(高圧水銀ランプ：中心波長366nm, 照射強度1.0mW/cm²以下
三角フラスコに入れた試料を側面から照射)
- 図3-10 塩化ナトリウム水溶液中のTBTの光分解
(低圧水銀ランプ：中心波長254nm, 照射強度0.25～0.3mW/cm²)
- 図3-11 蒸留水中のDBTの光分解
(高圧水銀ランプ：中心波長366nm, 照射強度1.5および5～7mW/cm²)
- 図3-12 段階的分解モデルのシミュレーション
- 図3-13 港湾海水中的TBTの生物分解
(a) 夏期・未ろ過（10μm粗ろ過）
(b) 冬期・未ろ過
(c) 冬期・1.0μmろ過
(d) 冬期・ろ過滅菌（0.22μm）
- 図3-14 沿岸海水中的TBTの生物分解
(a) 夏期・未ろ過（10μm粗ろ過）
(b) 秋期・未ろ過
(c) 秋期・1.0μmろ過
(d) 秋期・蒸気滅菌
- 図3-15 天然淡水中的TBTの生物分解
(a) 夏期・未ろ過（10μm粗ろ過）
(b) 夏期・1.6μmろ過
(c) 冬期・未ろ過
(d) 冬期・1.0μmろ過
(e) 冬期・ろ過滅菌（0.22μm）
- 図3-16 天然水中のDBTの生物分解
(a) 港湾海水・夏・未ろ過（10μm粗ろ過）
(b) 沿岸海水・夏・未ろ過（10μm粗ろ過）
(c) 天然淡水・夏・未ろ過（10μm粗ろ過）
- 図3-17 嫌気状態の底質土中でのTBTの分解

- 表3-1 有機スズ化合物の物理的性質
- 表3-2 有機スズ化合物の水に対する溶解度
- 表3-3 各pHにおけるTBT0の水溶解度
- 表3-4 ブチルスズとフェニルスズの水－オクタノール分配係数
- 表3-5 水－オクタノール分配係数より予測される種々のパラメータと実測値
- 表3-6 水中のTBTの光分解の半減期
- 表3-7 高圧水銀ランプ（中心波長366nm）の照射による蒸留水中でのTBTとDBTの光分解性の比較
- 表3-8 バクテリアの成長にTBTが及ぼす影響
- 表3-9 水中のTBTの生物分解の半減期（実験結果より直接計算）
- 表3-10 TBT化合物の蒸気圧
- 表3-11 TBTが揮散によって水深1mの水柱から消失する半減期の試算
- 表3-12 水中のTBTの生物分解の半減期（揮散による減少分を補正後）

4 章

- 図4-1 水－底質系での化学物質の移動
(a) 底質内部での拡散（4－2）
(b) 界面での溶存態化学物質の移動（4－3）
(c) 巻き上げ粒子からの脱着（4－4）
- 図4-2 有機スズの海水－底質系での収着実験
- 図4-3 有機スズの海水－底質系での収着
(a) DBTの加茂川河口域底質土への収着
(b) DBTの港湾センター底質土への収着
(c) TBTの加茂川河口域底質土への収着
(d) TBTの港湾センター底質土への収着
- 図4-4 屈曲毛細管モデル
- 図4-5 底質中の化学物質の拡散に関する既往の研究
(a) 湖沼底質土から直上水に溶出するカドミウム（直上水中濃度）
(b) 直上水から底質土へ移行するPCB（直上水中濃度と底質中での濃度分布）
(c) 非攪乱底質土から直上水へ溶出するLAS（底質土中での濃度分布）
- 図4-6 境膜抵抗モデルを用いた既往の研究
(a) リン、カルシウムの直上水中への溶出（直上水中濃度）
(b) 流水タンク中に設置した底質土への化学物質の吸着と脱着
(c) 摩擦速度等から計算した物質移動係数
- 図4-7 境膜抵抗移動実験装置
- 図4-8 底質から直上水中に溶出する化学物質
(a) 底質から直上水中に溶出するDBT
(b) 底質から直上水中に溶出するTBT
(c) 底質から直上水中に溶出する亜鉛
- 図4-9 直上水から底質へ浸透する化学物質
(a) 直上水から底質へ浸透するDBT

- (b) 直上水から底質へ浸透するTBT
- (c) 直上水から底質へ浸透する亜鉛
- 図4-10 物質移動係数の比較
- 図4-11 拡散支配モデルによる解析
- 図4-12 物質移動係数と内部拡散係数の比較
- 図4-13 収着ー境膜抵抗移動モデル
- 図4-14 収着ー境膜抵抗モデルによる試算
 - (a) DBTの場合
 - (b) TBTの場合
- 図4-15 巻き上げ粒子からの脱着を調べる実験装置
- 図4-16 実験結果の解析方法
- 図4-17 巻き上げられた粒子からの化学物質の脱着
 - (a)DBT : 流量26mL/min.
 - (b)TBT : 流量26mL/min.
 - (c)TBT : 流量90mL/min.
 - (d)亜鉛 : 流量26mL/min.
- 図4-18 粒子から脱着する化学物質量の初期存在量に対する割合

- 表4-1 海水中の亜鉛の底質土への収着
- 表4-2 ろ過器具を通過させたときのDBT,TBTの回収率
- 表4-3 各ろ紙でろ過を行ったときの海水中のDBT,TBTの回収率
- 表4-4 底質中を間隙水と底質土の混合系と見なしたときの化学物質の濃度表示方法
- 表4-5 化学物質の底質中での拡散係数報告例
- 表4-6 底質に関するパラメータとその設定値
- 表4-7 作成した高濃度添加底質土中の有機スズと亜鉛濃度
- 表4-8 底質→水の移動（溶出）での有機スズ、亜鉛の物質移動係数（ β ）
- 表4-9 水→底質の移動（浸透）での有機スズ、亜鉛の物質移動係数（ β ）
- 表4-10 水→底質の移動（浸透）実験における初期の水中濃度
- 表4-11 各実験の解析で求められたTBTの内部拡散係数の値
- 表4-12 DBT,TBT及び亜鉛の脱着速度に関わるパラメータ

5 章

- 図5-1 tank analogy によるコンパートメントモデルの概念説明
- 図5-2 fugacity capacity の概念と導出
- 図5-3 TBTの環境動態モデルで設定する評価環境
- 図5-4 天然水の光減衰係数
- 図5-5 一定速度でTBTが進入したときの各コンパートメント中のTBT濃度の経時変化
- 図5-6 定常状態に達したときの環境に進入したTBTの運命
- 図5-7 底質中の水銀が人体に与える影響を見積もるシナリオ（水銀汚染底質土の峻せつ基準を定める際に用いられた）
- 図5-8 底質が巻き上げられた時の直上水中の濃度の上昇
 - (a) TBTの場合
 - (b) DBTの場合
- 図5-9 底質中のTBTが汚染源となったときの各コンパートメントの濃度変化
 - (a) 底質中のTBTが半減期460日で分解するとき
 - (b) 底質中のTBTが分解しないと仮定したとき

- 表5-1 fugacity model, SMCM, 本研究での動態モデルでの濃度換算方法の比較
- 表5-2 各コンパートメント間での移動プロセス
- 表5-3 環境動態モデルの基礎式
- 表5-4 水中の総括半減期の推定
- 表5-5 TBTの水中での分解速度定数
- 表5-6 試算に用いたパラメータの値
- 表5-7 計算プログラム（EQUATRAN-M（三井東圧）を使用）
- 表5-8 水及び浮泥層への単位進入量の環境影響の比較
- 表5-9 底質の巻き上げに伴って上昇する水中濃度が初期の間隙水中濃度の半分に達するような巻き上げ深さ

序章 本研究の目的と概要

（環境化学物質の研究動向と本研究の位置づけ）

この種の論文の冒頭では、「数百万の化学物質が新規に開発され・・・」という気の遠くなる様な話から始まる。それだけの未知の化学物質が環境に放出されているから、人為化学物質による環境汚染には注意を払わねばならないという訳である。一方、環境試料に適用する分析技術の進歩には目を見張るものがあり、 $\mu\text{g/kg}$ ～ ng/kg のオーダーで環境中に存在する物質を調べる（同定・定量）ができるようになり、「新規検出物質」は今後、爆発的に増えるであろう。

環境問題が次第に「専門家」だけではなく、普通の生活者が身近に感じることができるようになりつつある現在、われわれ「専門家」が「数百万の化学物質・・・」で不安をおおすることで、威厳を保とうとする一面があることを否定できない。一方で、環境化学物質の研究の必要性を論ずるときに、わが国では必ず人体リスクが引き合いに出される。しかし、環境問題として一般に認識され始めているのは、人体に対するリスクだけではなく、地球上で甚大な被害を受けている生物種があるということではなかろうか。

私はこの研究を続ける上で常に、この2点のジレンマに自分なりの回答を探そうとしてきた。最終的な結論を得ていないが、次のように考えるに至った。数百万の化学物質があっても、自然の力の中では人間が思うほど「異物」ではなく、ほとんどが複雑な代謝経路の中で同化される。そして、人間が化学物質に暴露されている強度は、一部の生物が受けている暴露強度よりも弱い。従って、一部の強く暴露を受ける弱い生物の発信するSOS信号に目を背けては行けない。このふたつの考えは互いに相反するようだが、両者の間に、化学物質との絶妙な関係を見いだすことができるのではないか。すなわち、化学物質を上手に使う方法を模索することが、我々「専門家」の責務なのではないか。

このような見地に立って既往の環境化学物質の研究を見渡すと、研究分野が次第に細分化しつつあり、全体像が掴みにくくなっている様に思える。例えば、環境運命の研究分野は、2,3の化学物質のパラメータ値から計算結果を得たと思えば、それだけでは飽きたらず、さらに多くの化学物質について計算をする。あるいは、対象環境を複雑に細分化したり、感度解析を試みたりする。生物分解を調べる研究分野は、速い分解を行う生物の検索に向かう。分析の研究分野では、新しい方法での分析や、未知物質の検索に向かう。

これらの各分野と平行して、化学物質と環境との関係の理解を深めたいとする分野があるとすれば、その分野の発展に少しでも寄与したいと思う。この分野の原動力は、環境中の化学物質の挙動に関する素朴な疑問である。環境中に放出されたTBTは、究極的にはどこに多く存在し、分解を受けるのか（多くの場合、環境モデルでの消失は系外流出が支配的である）。各コンパートメント間の化学物質のフラックスは、どちらに向いているのか、分解速度や溶出速度などの各パラメータの値は、実環境でどれくらいの変動があるのか。これらを同時に考察することが、化学物質を上手に使うためには、不可欠なのではないか。

このような研究を進めるには、特定の化学物質を様々な側面からながめることが有効である。化学物質の研究は、多種類の化学物質の環境運命予測や分析、多種類の生物の中の特殊な生物を検索するなど、「ヨコ」に広がる研究が一般的である。一方、本研究では特定の化学物質について、分析、環境パラメータの推定および運命予測と評価を行おうとするものである。これはいわば、「タテ」に掘り下げる研究スタイルといえよう。

本研究ではTBTを題材として取り上げた。TBTは、船底塗料や防汚剤として使用され、世界各地で軟体動物に対する被害が確認された。さらに、多くの研究例が見られ、「タテ」方向の研究対象として、ふさわしいものと考えられる。TBTにまつわる研究と規制の動きを概観すると、次のようになる。TBTの環境影響は、non-target organisms（無標的生物）へのリスクとしてとらえられるようになった。

すなわち、確認されていない生物への影響があるかも知れないので、注意を払う必要があるということである。一方、環境中での速い分解が強調され、TBT使用の便益も見逃せないことから、厳しい規制を敷きながら、全面禁止に踏み切った国は見あたらない。化学物質を上手に使う方向を選択したのである。

（実験系と実環境の差異）

化学物質の環境中での挙動を把握するために、実験系を作り、分配係数や速度論的なパラメータ値の推定を行うわけであるが、この過程が必ずしも環境を十分にシミュレートしていないことがある。実験室と実環境の差異は必ず存在するものであり、実験で得られたパラメータ値を実環境に適用するときには、その差異を十分に考慮に入れるべきである。

実環境をシミュレートしていない実験系で得られたパラメータ値を実環境に適用する端的な例は、水-オクタノール分配係数から土壌、底質、生物への分配（濃縮）係数を推定することであろう。この応用は、一見して大胆な手法であり、スクリーニングなどの予備的な予測に用いられる程度のもと考えられる。しかしもっと環境をシミュレートしているかのように見える実験系でも、実環境とはずいぶんかけ離れていることがある。例えば、環境中での生物分解を調べるのに活性汚泥を使ったり、環境水中での太陽光による光分解を調べるのに蒸留水水溶液をガラス容器につめて人工光源で照射するなどである。これらは、特殊な条件下での分解性を調べるのには適していても、実環境での挙動推定に十分ではない。光合成を行う生物が化学物質を速やかに分解することや、天然水中の未知の物質による光増感作用で、光分解性が蒸留水とは大幅に異なることもある。

すなわち我々は自然の現象を十分に理解していない。理解・把握しやすい系を実験室の中で作り出して、その中でパラメータ値を求めているに過ぎないといっても過言ではない。むしろ、解析しやすい（論文になりやすい）系は、実環境とかけ離れていく傾向があるように思える。しかし本来の目的は、実環境での挙動を調べることである。化学物質の環境中での挙動を調べることは、化学的な手法を使うものの、あくまで化学の一分野ではない。メカニズムの究明はもちろん興味深いことであるが、現象を淡々と追っていき、自然の神秘に少しでも触れようとしているのが現状であろう。

（環境運命の評価）

環境運命という独特の用語は、もちろんenvironmental fateの直訳からきているわけであるが、この意味するところは環境濃度の推定ではない。結果的には環境濃度が計算値の中に入るので、モデル的に環境中の濃度が推定できるような印象がもたれるが、それだけならばわざわざ移流・拡散に比べて寄与の小さい分解や収着の項をモデル式に組み込む必要はない。環境運命の評価で最も注目すべきことは、放出された化学物質が環境中で最終的に分解を受けるまで、どれくらいの時間がかかるのか、そしてどのコンパートメントで分解を受けるのかということであろう。

分解の様子は環境の条件によってずいぶん変化するわけだが、標準的と考えられる箱庭的な環境（評価環境）内で、計算することができる。この中での化学物質の運命は「典型的な環境の中での運命」であり、化学物質の「環境的性質」と呼べるものといえよう。環境運命を予測することの第一の目的は、「環境的性質」を把握することであろう。

評価環境内で得られる計算結果は実環境での濃度予測を指向したものではないが、一方で、環境データの解釈を深めるのに有効である。最も単純な例としては、環境中の化学物質はどのコンパートメントに多く含まれているかということである。そして、各コンパートメント間のフラックスの方向を推定するときにも、環境モデルでの考察が必要である。

さらに、モデルであるが故の、興味深い考察もできる。例えば、環境中での輸送で、主要なプロセスを浮かび上がらせることができる。また、環境に進入する化学物質の進入モードによって環境影響の程度の違いを、「重ね合わせの原理」から端的に表現できる。もちろん、将来的な予測も可能である。

通常、モデル計算を行うときには、パラメータの値を変動させる感度解析が試みられるが、本研究では、あえて感度解析は行わなかった。感度解析は、モデルによる予測値が任意の環境に適用されるとき、予測値の幅を示すためのものと考えられる。本研究のモデル化の目的は、環境への適用よりも、化学物質の性質を端的に表現することである。いたずらに感度解析を提示しても、研究の焦点がぼやけると判断し、これは行わなかった。

（本論文の概要）

本論文は、5つの章に分けられている。本研究の背景を示し（1章）、有機スズの分析法について述べ（2章）、環境中での分解性（3章）、水-底質系での移動性（4章）について実験を交えた検討を行い、環境モデルによる運命評価を行った（5章）。以下、これらの章の位置づけと概要を記す。

1章 本研究の背景

本研究の背景として、有機スズの発生源（1-1）、環境中での有機スズの濃度レベル（1-2）、有機スズの毒性（1-3）、およびクライテリアと規制（1-4）に分けて述べた。どれも、化学物質の環境運命を研究するための予備知識としては欠かせないものであろう。

2章 有機スズ化合物の分析

有機スズを題材とした実験を行うためには、ルーチン的な有機スズの分析が必要である。本研究にとりかかった時期（1987年ごろ）は、有機スズの分析方法に関する報告が盛んに出されていた。わが国においては、1988年から1990年にかけて、ガスクロマトグラフによる分析方法が頻りに報告された。しかし、ガスクロマトグラフによる方法は、分析時間がかかり（1日当たり、5～10検体）、前処理行程の多さから、操作上の誤差を生みやすい。しかも、有機スズのガスクロマトグラフ分析を決定的に容易にしたFPD装着フィルター（後述）とトリベンチルスズ（内部標準物質）の市販は、それぞれ1989年、1991年以降であった。一方、本研究で採用した水素化-パージ/トラップ-原子吸光法は、装置を自作する必要があったが、水試料を直接分析に供することができ（複雑な前処理がないため、操作上の誤差が少ない）、 $\mu\text{gSn/L}$ レベルであれば、1日当たり20～30検体の分析が行える等の魅力があった。そこでルーチン分析には、この方法が適していると判断し、本方法の確立の為に、装置の自作とパラメータの検討を行った。なお、この水素化-原子吸光法は1992～1993年に渡って大幅に改正される水質分析法（JIS.その他：セレン、アンチモン等）で採用された。本研究で確立した分析法のノウハウは、今後、これらの分析法の開発にも役立つものと考えられる。以下に各節の概要を述べる。

有機スズの分析は、特にわが国に置いては、ガスクロマトグラフで行うのが一般的となっている。わが国の環境分野のガスクロマトグラフ技術は、有機水銀とPCBの分析で培ったものと考えられる。しかし、分析に時間と技術を要し、特に有機スズに選択的な検出器（有機スズ用フィルター付きのFPD）が市販される前は、一部の熟練者のみにしかできない分析であったことは否定できない。検出器以外にも、抽出、誘導体形成の面で、改良を重ねて現在の方法に至っている。その経過を追いながら、ガスクロマトグラフによる有機スズの分析法について概説した（2-1）。

諸外国では、ガスクロマトグラフによる分析が行われる前から、メチルスズや

ブチルスズの分析に水素化物発生-パージ/トラップ-原子吸光法が適用されてきた。この方法は、環境水中の有機ヒ素、有機セレン等の迅速・高感度分析方法として、1970年代から用いられてきた方法である。本法は、 $\mu\text{g/L} \sim \text{ng/L}$ レベルの有機スズの分析を迅速（15～20分/検体）に行えるので、有機スズに関連した実験を行う際の分析方法として最適である。有機スズに適用するときの装置も、概略は有機ヒ素の分析法とよく似たものである。しかし、特にブチルスズの水素化物が高沸点かつ不安定であることから、有機スズへの適用は、分析条件の新たな検討を要した。本論では、装置、分析条件、および考察について述べた（2-2）。

3章 TBTの環境中での分解

化学物質の環境運命を考える上で、最も大切なパラメータは分解である。TBTに関しては、既に分解性について多くの研究例が見られ、生物分解と光分解に着目すればよいことがわかっている。しかし、研究例が多くある故、分解半減期の見積には、論争が絶えない。本研究では、何が論争の種になっているのか、そして全体としてどのように評価すればよいのかを考えつつ、分解実験を行った。以下に、各節の概要を述べる。

生物や光による分解を議論する前に、物理化学的な性質を調べる必要がある。化学物質の環境中での挙動に関連する物理化学的性質として、融点・沸点（蒸気圧）、水に対する溶解度、水中での形態、水-オクタノール分配係数が挙げられる。これらの性質について、整理を行った（3-1）。

水中のTBTが太陽光で分解するものか否かは、しばしば論争になる。これは、マトリックス水の影響や、人工光源の照射条件で、異なる実験結果が得られているためである。天然水中での太陽光での分解性を議論するためには、異なるマトリックス水と異なる照射条件での実験を重ね、これらのデータを同時に議論した（3-2）。

港湾海水でのTBTは、速やかに生物によって分解されることが、強調されてきた。しかし、一方で、生物分解が遅いというデータも散見される。分解が明らかにみられれば論文にしやすいが、「分解が起こっているのか、起こっていないのかよくわからない」とする内容では、論文になりにくい。従って、どのような状況でも、生物分解が速く進むと考えるのは、早計であろう。本研究では、季節と生物の粒径分画で、分解性が大きく変化することを確認した（3-3）。

底質での分解は、水中に比べて非常に遅いことが知られているものの、長い実験期間を要するので、報告例が少なく、データの蓄積は十分といえない。本研究でも、現場の底質土を用いて、嫌気状態での底質での分解を調べた。既往の研究例から考えて、妥当な結論を得た（3-4）。

水中の生物分解実験の対照実験で、50～100日の実験期間で有意な濃度減少が観察された。光分解、容器への吸着、加水分解等のいくつかの要因が考えられるが、TBTの揮散プロセスも十分考慮する余地がある。水-大気での二重境膜モデルの適用による移動モデルを適用し、TBTの揮散可能性を検討した（3-5）。

4章 水-底質での有機スズの移動性に関する研究

実環境中に存在するTBTのほとんどは、底質に偏在している。水環境中でのTBTの挙動を論じる際には、水-底質系での移動過程を十分に理解しなければならない。底質内部での拡散だけではなく、直上水の乱れや底質の巻き上げを考慮した化学物質の水-底質系での移動モデルの研究は、現在のところ見られない。本研究では、TBTを題材として、化学物質の水-底質系での移動をモデル的に表現し、実験により、モデルの妥当性の検討とパラメータ値の推定を行った。以下に、各節の概要を述べる。

水-底質系での化学物質の挙動を論じる際に、基本となるパラメータは、水-底質間での吸着（分配）である。有機スズの底質土への吸着と脱着について実験

を行った。対照実験として、亜鉛イオンについても同様の実験を行い、可逆性や錯配位子の影響について考察した（4-1）。

底質が静止しているときは、間隙水中の拡散によって化学物質が移動する。底質中の拡散モデルは、文献によって異なる表現が見られるので、既往の研究を紹介しつつ、モデルの整理を行った。さらに、TBTの底質中での拡散係数の推定を行った（4-2）。

水-底質間の化学物質の移動を定式化する上で、最も理解しやすい方法は、境膜モデルによる定式化であろう。まず、この概念を適用した既往の研究例を紹介した。さらに、DBT、TBT、亜鉛を対象に実験を行い、境膜モデルの物質移動係数を求めた。一方、溶存態の化学物質の水-底質界面の移動は、底質内部の拡散が支配しているとする考え方がある。この考えに従った解析を、同じ実験結果について適用を試みた。さらに、移動の方向によって物質移動係数が変化する状況を説明するモデルとして、底質表面の浮上した粒子が収着を行うとするモデルを提案した（4-3）。

巻き上げられた底質土から放出される化学物質は、予め間隙水中に溶存態として存在していたものが放出されるものと底質粒子から脱着するものとに分けられる。巻き上げ粒子からの脱着を、巻き上げられた瞬間に脱着する部分と、一次脱着する部分に分けるモデルに基づき、DBT、TBTおよび亜鉛について実験を行った（4-4）。

5章 環境動態モデルを用いた有機スズの運命評価

化学物質の環境運命の評価のためには、分解や相間移動の、個々の挙動を同時に評価する環境モデルを作成することが必要である。異なる相を同時に表現する時には、各相をコンパートメントに見立てたモデル（コンパートメントモデル）が有効である。本研究でも水-底質系をコンパートメントモデルで表現し、TBTの環境運命評価を行った。なお、ここで定式化した環境モデルは、特にTBTに限定せずに、水-底質系での化学物質の挙動を一般的に表現しているものである。従って、他の化学物質にも十分に適用でき、汎用性は高い。以下に、各節の概要を述べる。

コンパートメントモデルには、いくつかの方法論が提案されている。どれも、概念的にはほとんど同じであるが、定式化の際に基本となる単位系、濃度表示方法、および相間移動の表現方法で、若干の差異が見られる。これらの整理を行い、本研究の定式化で採用する方法について述べた。（5-1）。

水-底質系での化学物質の環境動態モデルを定式化した。ここでは底質を、水-底質界面付近の濃度均一領域（浮泥層）と、そこより下の鉛直方向の座標軸をもつ領域（底質下層部）に分けている。さらに、本研究の実験結果や既往の研究から、各パラメータ値を推定した（5-2）。

モデル計算を通して、TBTの環境運命を考察した。まず、各コンパートメントの応答特性を調べ、定常状態に達したときの化学物質の流れを視覚的に表現した。さらに、モデルであるが故の考察として、TBTの進入経路毎の環境影響の評価、底質中のTBTの巻き上げによるリスク評価、および長期的な底質汚染の回復シミュレーションを行った（5-3）。

1章 本研究の背景

はじめに

本研究は、有機スズの環境運命を予測・評価することを目的としている。その中において、直接、環境運命に関連がなくても有機スズをキーワードとした情報の収集・整理の整理が必要である。これらの情報を以下に示すとおりに整理した。

環境中での有機スズの発生源は、そのほとんどが人為的なものによるものである。有機スズの一般的な用途と、特に船底塗料由来の有機スズについて述べる（1-1）。

環境中、生体中で検出される有機スズの濃度レベルおよび生物濃縮係数について述べる。実環境中での濃度測定の結果も示す（1-2）。

有機スズの生体毒性については乳類および水生生物に与える影響について整理する（1-3）。

有機スズに関するクライテリアおよび規制について概説する（1-4）。

TBT系船底塗料の代替物として現在用いられているのは、銅系あるいは亜鉛系の塗料である⁶⁾。また、一時期用いられたトリフェニルスズ（TPT）は、もともと陸上で農薬として使用されていたものであり、当初はTBTの代替物として考えられていたようである。これらの方法は、生物に対する毒物を塗料に混ぜるという考え方自体、TBT塗料と同じであり、その環境影響も併せて評価しなければならない。盛岡ら⁷⁾は、銅を用いることはTBTよりも高いリスクをもたらす可能性があるとしている。そのほか、船底をシリコンコーティングする、微弱電流を流して船底への生物の付着を防止する等の方法も考えられている⁸⁾。

1-1-3 有機スズの単位の表記方法について

有機スズの環境中の濃度は様々な方法で表現され、混乱のたねになっている。例えばTBTの場合、スズ原子、TBTイオン、塩化トリブチルスズ（TBTC1）、フッ化トリブチルスズ（TBTF）、酢酸トリブチルスズ（TBTOCOCH₃：TBTOAcと略記）、ビストリブチルスズオキサイド（TBTO）の各々に換算する方法がある。図1-2にこれらの化合物の構造式を示す。

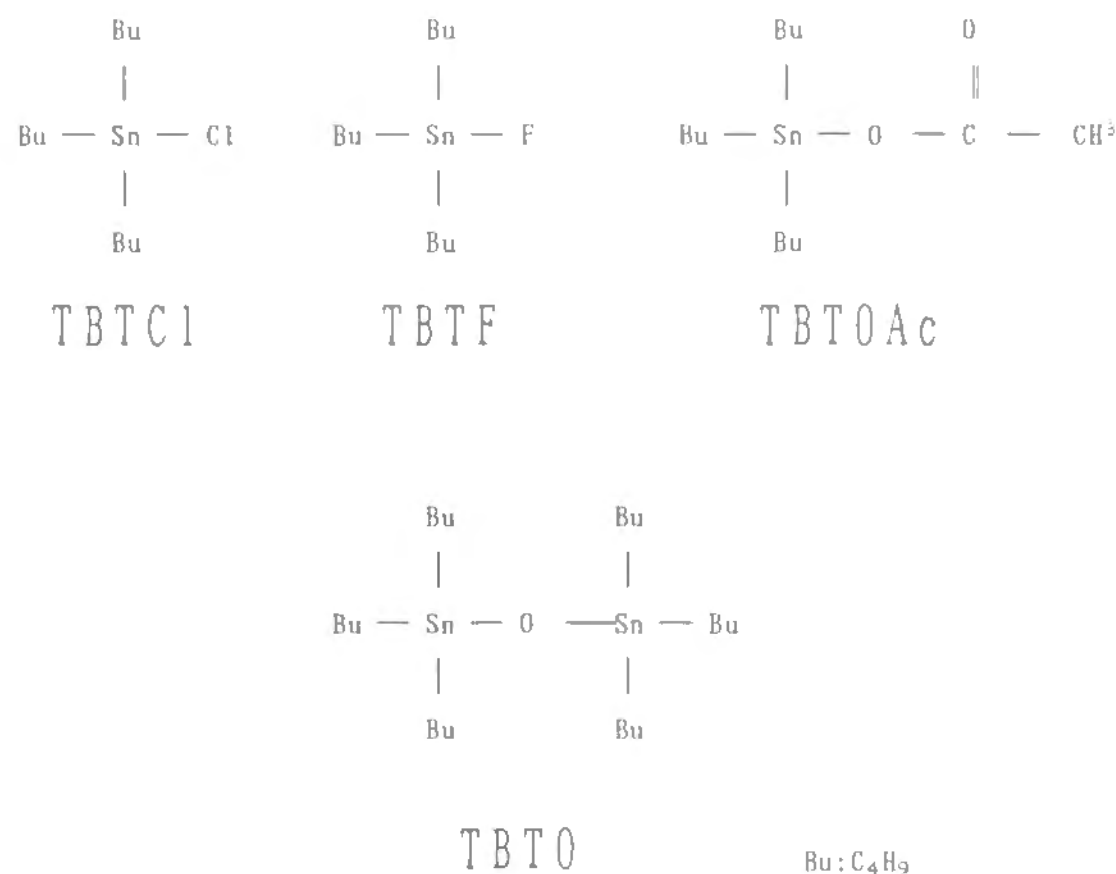


図1-2 主要なTBT化合物の構造式

分野及び分析法によって好んで用いられる換算方法があり、例えば水中の濃度を表わすときにはTBTイオン、TBTC1、スズ原子の換算がよく用いられる。ガスクロマトグラフィで分析された値はTBT、あるいはTBTC1で表現されることが多い。一方、原子吸光法で分析された値は、スズ原子換算であることが多い。1980年代中

頃までのわが国ではTBTO換算が多く用いられた。後述するわが国でのTBTの日許容摂取量（Acceptable Daily Intake）はTBTO換算であり、現在も魚介類中のTBT濃度はTBTO換算である⁹⁾。これらの単位が乱立してる中で、換算基準が不明のままであることが多い。特に、規制値やクライテリアに明記されていないことが多い。これらの場合の多くは、TBTイオンあるいはTBTC1のどちらかであることが考えられる。というのは、近年のTBTに関する報文ではこれらのどちらかであることが多いためである。現実的な問題として、TBTイオン（分子量290）とTBTC1（分子量326）はどちらで表記してあっても15%程度の違いであるため、分析精度の観点からすると大きな問題ではないのかもしれない。

一方、スズ原子換算の場合は、単位の記載方法自体、ngSn、ng as Sn、ng of Snという形で明記されている。どの単位で換算しても表記を怠らなければよいものと思われるが、本研究では、原則としてスズ原子換算を用いることにしている。これはスズ原子換算であれば、運命予測の際の分解生成物との収支を計算するときに便利であるためである。また、本研究で用いた有機スズの分析法は原子吸光法である。さらに、他の有機スズも含めて毒性データの比較が容易になる等の利点もある。

1-2 環境中での有機スズ濃度

1-2-1 水・底質中濃度

海洋環境中で検出される有機スズは、メチルスズ、ブチルスズ、およびフェニルスズである^{2),5)}。水環境中での検出の報告頻度を表1-2に示す。

表1-2 水環境中での有機スズ検出の報告頻度

	1 価	2 価	3 価	4 価	予想される起源
Me	◎	○	?	×	環境中でのメチル化、工業的利用
Et	×	×	×	×	
Pr	×	×	×	×	
Bu	◎	◎	◎	?	殺生物剤、工業利用とその分解生成物
Ph	?	○	○	×	殺生物剤とその分解生成物

◎：報告例が多く見られる
○：報告例がある
?：報告例あるがごくわずか
×：報告例が見られない

メチルスズに関してはジ体とモノ体が、ブチルスズに関してはトリ体、ジ体及びモノ体が、フェニルスズに関しては主としてトリ体及びジ体が検出されている。これらは、人為的に環境中に放出された有機スズとその環境中での分解生成物である。たとえば海洋環境中でのブチルスズに関しては、その起源の多くが殺生物剤として使用されるトリ体であり、環境中に放出されたトリ体が分解して生成するジ体及びモノ体が検出されている。同様に、フェニルスズもトリ体として環境中に放出され、分解されてジ体、モノ体が生成されるものと考えられる。

モノフェニルスズが環境中でほとんど検出されないのは、モノフェニルスズ自体が不安定であるためと考えられる。

一方、メチルスズについては、人為起源と環境中での無機スズのメチル化の両方の可能性がある。メチルスズは、モノ体、ジ体が安定化剤として使用されている²⁾。また、自然起源的なメチル化も十分に起こり得ることが証明されている¹⁰⁾。ほ乳類に対して強力な毒性を示すトリメチルスズの工業的な利用が希であると考えられ、また環境中でのメチル化が起こっても、無機スズへのメチル基の導入はモノ体あるいはジ体止まりであることが予想され、環境中でのトリメチルスズの検出例は見られていない。

また、環境中でのブチルスズのメチル化を裏付けるものと考えられるブチル基とメチル基を同時に持つ有機スズが検出されている¹¹⁾。

以上の種々の有機スズが環境中で検出されているが、特に殺生物剤として用いられるTBTおよびその分解生成物であるDBTとMBTについては近年多くの報告がなされている。海水中でのTBT濃度レベルとして、森田⁶⁾は表1-3のように整理している。

表1-3 海水中のTBTの濃度レベル

マリーナ	数十ng/L ～ 数百ng/L
小港湾	数 ng/L ～ 数十ng/L
湾内航路	数 ng/L ～ 十ng/L
外洋	数ng/Lあるいはそれ以下

しかし表1-3に示す範囲に必ずしも納まるというものではなく、特にマリーナなどでは $\mu\text{gSn/L}$ オーダーでの測定値が報告されることもある。

DBTやMBTも同様に検出される。その起源はTBTの分解生成物と推測されることが多く、例えば、San Diego湾での3年以上にわたるモニタリングの結果から、DBT、MBTの検出濃度はそれぞれTBTの半分及び1割程度であることが報告されている¹²⁾。

底質中でのTBTの濃度レベルについても、水中での濃度レベルと同様に整理することができる。

表1-4 底質中でのTBTの濃度レベル

マリーナ	数百 $\mu\text{g/kg}$ ～ 数 mg/kg
小港湾	百 $\mu\text{g/kg}$ ～ 数百 $\mu\text{g/kg}$
湾内航路	数十 $\mu\text{g/kg}$ ～ 百 $\mu\text{g/kg}$
外洋	十 $\mu\text{g/kg}$ あるいはそれ以下

わが国においては、環境庁が全国レベルで一般環境での汚染を調査している。1990年度の結果⁹⁾によると、TBTの水中濃度が $1.2\sim 21\text{ngSn/L}$ （検出率62/96）、底質中濃度 $0.2\sim 365\mu\text{gSn/kg-dry}$ （検出率82/96）であった。

大気との界面である水の表面は、疎水性物質が蓄積しやすい。この水の表面部分を表面ミクロ層（surface microlayer）と呼び、直下のバルク水と別に取り扱うことがある^{13),14)}。TBTやDBTが表面ミクロ層で直下の水よりも著しく高い濃度で検出されている^{15),16)}。直下のバルク水での濃度と表面ミクロ層での濃度の比（enrichment factor）にして、10～1000程度の濃縮がみられる。水の表面付近は、生物の幼生の生活の場でもあることから、表面ミクロ層でのブチルスズの濃縮による影響が憂慮されている。

フェニルスズ（主としてTPT）の検出濃度は、TBTと同レベルである。前出の環境庁の調査によると、TPTの水中濃度が $1.7\sim 16\text{ngSn/L}$ （検出率16/96）、底質中濃度 $0.3\sim 44\mu\text{gSn/kg-dry}$ （検出率54/96）であった。

メチルスズの検出濃度は、TBTの一般環境レベル（水中で数 ngSn/L ）とほぼ同じである^{17),18)}。

1-2-2 生物試料中のTBT

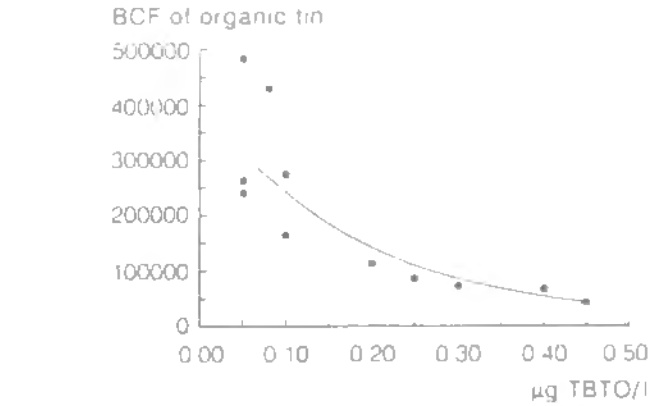
一般環境での魚介類でもブチルスズが検出されている。魚からのTBTの分析例はほとんどわが国のもので、特に瀬戸内海調査として広くモニタリングされている。これによると、瀬戸内海のスズキ（筋肉の部分）からのTBTの検出濃度 $0.25\sim 3\text{mgSn/kg-wet}$ （検出率35/35,1990年）であった⁹⁾。また、同じ調査でムラサキイガイからのTBTの検出濃度は $\text{n.d.} \sim 1.3\text{mgSn/kg-wet}$ （検出率35/40）であった。米国ではNational Oceanic Atmospheric Administration(NOAA)による全国的なムラサキイガイの調査プログラムが展開されており、ムラサキイガイ中のTBTの検出濃度は、 $0.1\sim 1.5\text{mgSn/kg-dry}$ であった（検出率 14/14）¹⁹⁾。わが国の瀬戸内海調査では湿重量ベース、Wadeらの報告値は乾重量ベースであることを考えると、米国の値は幾分高めである。

生体中濃度と周辺海水中濃度の比をとることで、生物濃縮係数が計算される。

慣例的に、それぞれのマトリックスのppm（あるいはppb）単位での数値の比をとる。室内実験ではTBTの生物濃縮係数が1000から10000程度であるとする報告が見られるが、実環境中では10000以上が多い²¹⁾。表1-5にTBTの生物濃縮係数の一覧を示す。これは周辺水中濃度が低いと、生物濃縮係数が高くなるというZuolianらの報告（図1-3(a)参照）²²⁾と一致する。底質中の濃度と底棲生物中の濃度の相関も調べられている。特に貝類中の濃度は底質と相関があることが報告されている（図1-3(b)）²⁰⁾。

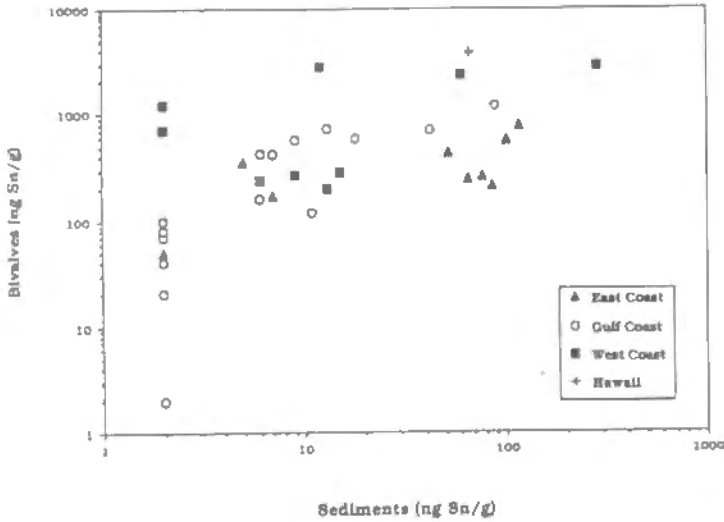
表1-5 TBTの生物濃縮係数²¹⁾

生 物 名	濃度 (ppb)	期間	組 織	濃縮係数
1) 貝 類				
<i>Mytilus edulis</i> (ムラサキガイ)	0.452	110 d	軟 組 織	23,000
	0.204			26,500
	0.079			37,500
	0.023	14 d	鰓	1,300
			外とう膜	850
			閉殻筋	770
			内 臓	830
	0.045	14 d	鰓	970
			外とう膜	420
			閉殻筋	420
			内 臓	470
<i>Crassostrea gigas</i> (マダイ)	1.17	30 d	軟 組 織	1,500
<i>Crassostrea virginica</i> (アメリカガキ)	1.14	56 d	"	48,900
<i>Meremaria meremaria</i> (二枚貝)	1.14	56 d	"	37,000
<i>Macoma nasuta</i> (二枚貝)	0.204	110 d	"	10,400
2) 魚 類				
<i>Pagrus major</i> (稚魚)	0.03	14 d	全 魚 体	6800-7700
		28 d	"	7700-10800
		42 d	"	8500-10400
		56 d	"	7300-10100
		"	鰓	14,000
		"	表 皮	13,900
		"	肝 臓	12,300
		"	頭 部	12,000
		"	消 化 管	9,100
		"	筋 肉	5,900
		"	残 部	11,000
<i>Chasmachthys dolichognathus</i> (アゴハゼ)	0.1	28 d	全 魚 体	3,500
		56 d	"	3,900
		84 d	"	4,500
		168 d	雄 全 体	3,600
		168 d	雌、卵巣	2,900
			雌、残部	7,600
	0.3	84 d	全 魚 体	3,000
		168 d	雄、全体	6,000
			雌、卵巣	2,000
			雌、残部	6,000
	1.1	84 d	全 魚 体	1,000
		168 d	雄、全体	1,000
			雌、卵巣	1,000
			雌、残部	3,000
	2.2	28 d	全 魚 体	1,000
		56 d	"	1,000
		84 d	"	1,000
		168 d	雄 全 体	2,000
		"	雌、卵巣	400
		"	雌、残部	1,000



Bioconcentration factor (calculated on dry wt) for organic tin in blue mussels as function of seawater concentrations (µg TBTO l⁻¹).

(a) 周辺水中濃度と生物濃縮係数²²⁾



Concentration of total butyltins in sediments vs. bivalves from the same site.

(b) 底質中濃度と貝類中の濃度²⁰⁾

図1-3 生物濃縮係数の変動

1-2-3 三重県鳥羽湾でのDBT, TBT濃度

本研究では三重県鳥羽湾の3地点で海水と底質を採取し、DBT及びTBTの濃度を分析した。試料採取地点と結果を図1-4および表1-6に示す。3地点はそれぞれ、港の内部、ドックの近傍および湾沿岸部（カキの養殖場：「一般環境」に該当するものと思われる）である。その結果、

- (1)特定の汚染源の近傍では水中濃度が100ngSn/L以上になることも珍しくない、
- (2)夏期に高濃度になる傾向がある、
- (3)DBTに比べてTBTの方が濃度が高い
- (4)河口付近（土砂の沈積が著しいと考えられる）の底質は10～20cmの深さまでTBTが検出される。

等がわかる。この調査で得られた水中及び底質中濃度は、わが国の環境庁の調査で報告されている濃度の最高値に近いものもある。環境庁の調査はあくまで「一般環境」に絞られているが、汚染源の近くではさらに高い濃度になっていることが確認できた。

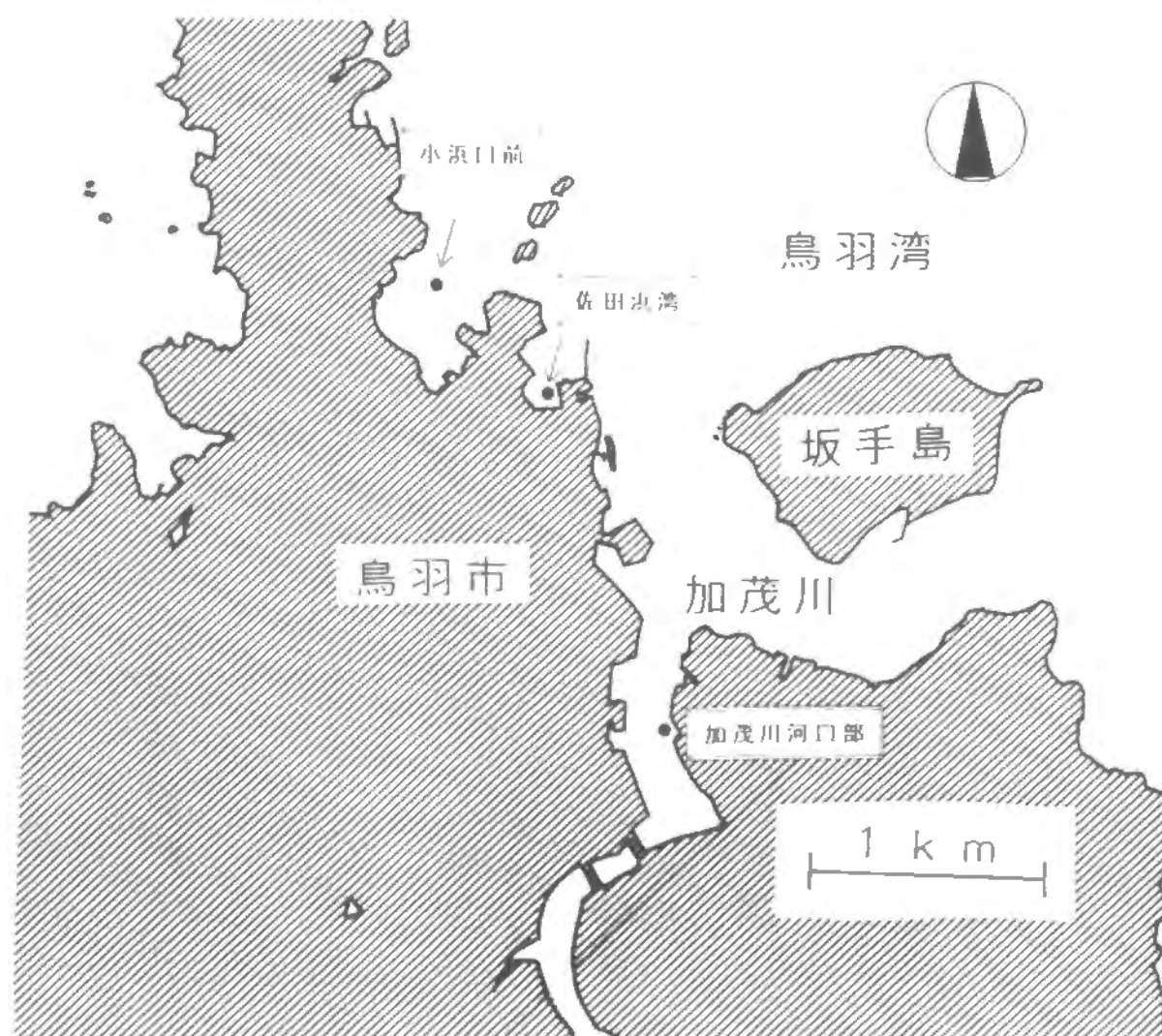


図1-4 海水・底質の採取地点（三重県鳥羽湾）

表1-6 三重県鳥羽湾の海水・底質中のDBT, TBT濃度

三重県鳥羽湾の海水・底質中のDBT, TBT濃度								
採取場所	採取日	採取方法			DBT	TBT		
小浜口前	90 / 7 / 6	1770A / 2			nd.	nd.		
	90 / 10 / 4	1770A / 2			nd.	nd.		
	90 / 12 / 21	1770A / 2			nd.	nd.		
加茂川河口部	90 / 7 / 6	1770A / 2			139 ± 11	789 ± 23		
	90 / 10 / 4	1770A / 2	0	1.0m	172 ± 29	474 ± 26		
			1	2.0m	147 ± 5	354 ± 49		
			2	3.0m	134 ± 18	276 ± 39		
			3	4.0m	130 ± 10	190 ± 18		
			4	5.0m	141 ± 11	122 ± 7		
			5	10.0m	153 ± 14	217 ± 31		
	90 / 12 / 21	1770A / 2	10	15.0m	146 ± 29	227 ± 67		
	90 / 12 / 21	1770A / 2			115 ± 11	134 ± 53		
	91 / 4 / 26	1770A / 2	0	1.0m	83 ± 26	407 ± 70		
			1	2.0m	97 ± 7	165 ± 25		
			2	3.0m	72 ± 18	140 ± 34		
			3	4.0m	140 ± 5	268 ± 85		
			4	5.0m	89 ± 27	91 ± 8		
			5	5.0m	89 ± 4	166 ± 64		
			6	7.0m	79 ± 3	124 ± 14		
			7	10.0m	64 ± 24	120 ± 32		
			10	15.0m	246 ± 48	255 ± 48		
			15	20.0m	70 ± 8	139 ± 13		
			91 / 8 / 27	1770A / 2	0	1.0m	231 ± 9	270 ± 14
	1	2.0m			165 ± 6	288 ± 52		
	2	3.0m			151 ± 9	294 ± 4		
	3	4.0m			193 ± 3	277 ± 9		
	4	5.0m			180 ± 4	527 ± 136		
	5	6.0m			180 ± 11	347 ± 43		
	6	7.0m			179 ± 19	423 ± 86		
7	8.0m	180 ± 19			487 ± 19			
8	10.0m	187 ± 3			524 ± 32			
10	13.0m	176 ± 14			382 ± 70			
佐田漁港	90 / 7 / 6	1770A / 2					97 ± 14	287 ± 33
	90 / 10 / 4	1770A / 2			64 ± 17	286 ± 52		
	90 / 12 / 21	1770A / 2			176 ± 10	81 ± 5		
	91 / 4 / 26	1770A / 2	0	1.0m	30 ± 8	nd.		
	1	2.0m	32 ± 4	nd.				
				</				

・単位: ngSn/kg
・nd.: 検出せず
・検出限界
DBT: 25 ngSn/kg
TBT: 25 ngSn/kg

三重県鳥羽湾の海水・底質中のDBT, TBT濃度

採取場所	採取日	DBT	TBT
小浜口前	89 / 7 / 22	36 ± 6.0	det.
	89 / 9 / 29	14 ± 0.0	nd.
	89 / 12 / 27	nd.	33 ± 4.4
	90 / 7 / 6	9 ± 1.6	20 ± 2.6
	90 / 10 / 4	13 ± 0.8	53 ± 8.3
	90 / 12 / 21	det.	nd.
	91 / 4 / 26	13 ± 3.0	60 ± 28.0
	91 / 8 / 27	na.	nd.
加茂川河口部	89 / 7 / 22	64 ± 2.0	104 ± 9.0
	89 / 9 / 29	28 ± 3.0	98 ± 20.0
	89 / 12 / 27	27 ± 1.1	54 ± 13.0
	90 / 7 / 6	13 ± 1.9	56 ± 5.0
	90 / 10 / 4	12 ± 1.5	81 ± 4.5
	90 / 12 / 21	det.	83 ± 24.0
	91 / 4 / 26	8 ± 3.0	38 ± 10.0
	91 / 8 / 27	na.	67 ± 13.0
佐田漁港	89 / 7 / 22	38 ± 2.0	170 ± 21.0
	89 / 9 / 29	38 ± 7.0	89 ± 29.0
	89 / 12 / 27	42 ± 1.0	72 ± 14.0
	90 / 7 / 6	19 ± 0.6	155 ± 7.0
	90 / 10 / 4	11 ± 4.8	95 ± 8.0
	90 / 12 / 21	14 ± 3.0	90 ± 8.0
	91 / 4 / 26	48 ± 5.0	188 ± 70.0
	91 / 8 / 27	na.	13 ± 3.0

・単位: ngSn/L
・nd.: 検出せず
・検出限界
DBT: ca. 5ngSn/L
TBT: ca. 10ngSn/L
・det.: 検出したが定量不能
・na.: 分析せず

1-3 有機スズの毒性

有機スズの毒性は、有機基の種類と置換基の数によって変化する。一般に、トリ体の毒性が最も高く、有機基の炭素鎖が短いほどほ乳類に対する影響が強い。表1-7にトリ体の有機スズの置換基別の生物影響選択性を示す²³⁾。

表1-7 トリ体の有機スズが最も影響を強く与える生物種²³⁾

R	感受性の高い生物種
Me	昆虫、ほ乳類
Et	ほ乳類
Pr	グラム陰性バクテリア
Bu	グラム陰性バクテリア、魚類、カビ、軟体動物
Ph	魚類、カビ、軟体動物

トリ体有機スズの一般式： R_3SnX

ほ乳類に対する毒性を強く示すのは、トリメチル、トリエチルスズである。これらの毒性と、ブチルスズの毒性を比較するために、表1-8に、ラットに対する経口急性毒性（LD₅₀値）を示す^{23, 24)}。

表1-8 ラットに対する有機スズの経口急性毒性（LD₅₀値）

R	n=1	n=2	n=3	n=4
Me	-	74	9	
Et	-	-	4	9-16
Pr	-	-	118	-
Bu	-	126	133-200	-
Ph	-	-	108-491	-
Inorg. Sn		188 - 700		

- ・有機スズ一般式： R_nSnX_{4-n}
ただし、X=F, Cl, Br, OH, OAc
- ・単位はmg/kg（換算不明）
- ・文献23, 24)より整理

最も高い毒性を示すのはトリエチルスズである。これはTBTやTPTのLD₅₀値より2オーダー低い。さらに、TBTやTPTのLD₅₀値は無機スズのLD₅₀値と同じオーダーである。従って、急性毒性についてのみ注目すれば、TBTの毒性は無機スズと大差がないことになる。

一方、軟体動物や魚類に対して強い毒性を示すのは、R=Bu, Phのトリ体の有機スズである。特に、TBTは水生生物、グラム陽性菌およびカビ類に対して強い毒性を示す。魚類に対するTBTのLC₅₀値は10 μg/Lのオーダーであるが、甲殻類に対しては、μg/L以下の濃度で幼生を死に到らしめることがある^{23, 25, 26)}。表1-9にTBTの水生生物に対する毒性（LC₅₀）の一覧を示す。

表1-9 TBTの水生生物に対する毒性（LC₅₀）²¹⁾

生 物 名	検定 (LC ₅₀)	濃度 (ppb)
1) 甲殻類		
<i>Acartia tonsa</i>	48h	1.1
<i>Eurytemora affinis</i>	72h	0.6
" "	"	0.5-0.6
" "	"	2.2
<i>Orchestia traskiana</i> (成体)	"	>14
<i>Gammarus</i> sp. (稚仔)	96h	1.3
" (成体)	"	5.3
<i>Acanthomysis sculpta</i> (稚仔)	"	0.4
" (")	"	0.6
" (成体)	"	1.7
<i>Mysidopsis bahia</i> (1日令)	96h	≤ 1.1
(5日令)	"	2.0
(11日令)	"	2.2
<i>Palaeomonetes</i> sp.	"	>31
2) 貝類		
<i>Crassostrea gigas</i> (受精直後から)	24h	7.0
(マガキ)	"	15.0
(付着仔貝)	48h	35.0
<i>Crassostrea virginica</i> (胚)	48h	1.3
(アメリカマガキ)	"	4.0
<i>Mercenaria mercenaria</i> (胚)	"	1.1
(ホンビノスガイ)	"	1.7
(ベリジャー期)	"	1.0-2.5
3) 魚類		
<i>Pagrus major</i> (マダイ稚魚)	48h	3.9
"	96h	2.6
<i>Girella punctata</i> (メジナ稚魚)	48h	5.2
"	96h	3.2
<i>Chasmichthys dolichognathus</i> (アゴハゼ)	48h	9.6
"	96h	4.0
<i>Cyprinodon variegatus</i>	96h	25.9
<i>Fundulus heteroclitus</i>	96h	23.8
<i>Menidia menidia</i>	"	8.9
<i>Menidia beryllina</i> (仔魚)	"	3.0
<i>Brevoortia tyrannus</i> (稚魚)	"	4.5

ここで、注意することは1980年代半ばまでのTBTのLC₅₀に関する実験の多くは、添加したTBTが水槽及び配管へ吸着することによって、実際の濃度が減少しているために、報告されたLC₅₀値よりもさらに低い濃度で検体生物が死んでいる可能性があることである²³⁾。また、逆に水槽や配管に使用している塩化ビニル等の樹脂に添加剤として使用されている有機スズが溶出して、この影響が無視できないとの報告もなされている^{27, 28)}。

TBTの使用で実際に起こった被害は、カキ (*Crassostrea gigas*) に顕著に現れた生育異常である²⁹⁾。殻が曲がり (chambering) 厚くなり (thickening)、そして身がやせ細って死んでいく。この現象は、フランスやイギリスを中心に確認されているが、TBTとの因果関係に疑問を投げかける意見もある³⁰⁾。しかし、それ以外にもTBTは、不特定生物 (nontarget organism) に対する慢性的な毒性を持つと考えられている³¹⁾。現在のところ知られている極めて低濃度のTBTの慢性毒性による影響は、バイガイ、イボニシ等 (neogastropod, dogwhelks: 例えば、*Hydrobia ulvae*) のimposexである³²⁾。imposexの起こる海水中のTBT濃度はngSn/Lオーダーであり、LC₅₀値よりも3オーダーほど低い。これはTBTによって起こされるホルモン異常によるものと考えられている。この種のマガキは雌雄双方ともペニスを持っているが、本来雌のペニスは小さい。ところが、この雌のペニス成長し交尾を不可能にする。しかもこの異常は不可逆的である。この現象は、欧米だけではなく、東南アジア^{33, 34)}等世界各地で観察されている。

最近、MBT, DBTがほ乳類に対して催奇形性を有していることが報告されている^{35, 36)}。この研究者の有機スズの催奇形性に関する一連の研究によれば、催奇形性の面では、TBT, TPTよりもDBTの方が毒性が高い。従来、トリ体に隠れてジ体の毒性は無視されてきたが、これらの報告はDBTのポリ塩化ビニルへの添加の安全性について、今後の議論を喚起するものとなろう。

1-4 有機スズに関わるクライテリアおよび規制

1-4-1 有機スズに関わるクライテリア

今までに人体に対する有機スズの摂取量や濃度のクライテリアに関していくつかの値が示されている。わが国においては、TBTの人体摂取のADI (Acceptable Daily Intake) として、 $1.6 \mu\text{gTBT0/kg/day}$ が厚生省から示されている⁶⁾。TPTに関しては、WHOが、 $0.5 \mu\text{gTPTCl/kg/day}$ を提唱したとされる¹⁷⁾。一方、無機スズの許容摂取量は、FAO/WHOによると一週間あたり 14mgSn/kg (ADIに換算して 2.0mgSn/kg/day) とされている³⁸⁾。この許容量の比較からすると、TBT, TPTの毒性は無機スズに比べ約3オーダー高いとみなすことができる。

環境中でのTBT濃度のクライテリアもすでにいくつかの国で決められている¹¹⁾。これらのクライテリアはすべて水中濃度として与えられている。英国では、1986年に水質目標値 (Target Environmental Quality) として 20ngTBT/L をあげたが、翌年の1987年に 2ngTBT/L にまで下げている。米国では1987年にEPAによって設定された“advisory”な水中濃度は 10ngTBT/L であるものの、North Carolina 州, Virginia州で、 2ngTBT/L がクライテリアとして設定されている³¹⁾。わが国では、2通りのクライテリア (暫定的な環境基準) が示されている。一般環境については 10ngTBT/L であり、特に航行活動の激しいところで 100ngTBT/L である。

これらの水中濃度のクライテリアの設定値の根拠については、不明な点もあるが、ある程度推定できる。 2ngTBT/L というクライテリアは、バイガイのimposexの発生が抑えられるためには 2ngTBT/L が必要であり、これを元に不特定生物に対するリスクの回避のために設けられたクライテリアと考えられる。 10ngTBT/L は、カキに対する影響 (chambering) が現れない濃度として設定されたものと考えられる。 100ngTBT/L は生物濃縮されたTBTを人間が摂取しても安全である上限濃度として計算されたものと考えられる。というのは、ADI ($1.6 \mu\text{gTBT0/kg/day}$)、生物濃縮係数 (約10000) 及び平均的な魚介類摂取量 (一人一日当り90g) から計算できる「人体に対して影響を及ぼさない海水中濃度」は、約 100ngTBT/L になるからである。

1-4-2 有機スズの規制

船底塗料に使用される有機スズの規制³¹⁾は、各国によって方法は異なるが、塗料販売の制限 (小売の禁止: 英国)、塗料中のTBTの含有濃度の制限 (分散タイプならば2.5%以下、コポリマータイプならば5.5%以下: 英国)、TBTの溶出速度の規定 ($4 \mu\text{gTBT/cm}^2/\text{day}$ 以下であること: 米国, カナダ²¹⁾) さらにTBT含有塗料を使用してもよい船種の限定 (25m未満の非アルミ船体の船には塗布してはいけない: フランス, 英国, 米国, カナダ²¹⁾) によって行われている。TPTに関しては特に規制されていないようである。

わが国では、このような規制はとくにされておらず、使用の制限については、自粛や申し合わせ等に対応している³⁹⁾。わが国で特徴的なのは、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」でTBT0のみが第一種特定化学物質として、事実上の製造禁止に指定されていることである。また、第二種特定化学物質としてその他のTBT化合物 (13種類; この中にはBTBFなどの分散タイプの塗料に使用されるものと、共重合タイプに使用されるものの両方が含まれる) およびTPT化合物 (7種類) が指定されている。このことによって、製造量等の届出が義務づけられている。

1-5 まとめ

1章では、有機スズに関する一般的な情報の整理を行った。

有機スズは、工業的に利用されており、主要な用途は、安定化剤、触媒、殺生物剤等である。なかでも、殺生物剤として、TBTとTPTが利用されている。海藻や貝の付着を防止するための船底塗料に、これらの有機スズが使用されており、TBTに関しては、2種類の方式（分散タイプと、共重合タイプ）の塗料がある（1-1）。

環境中で検出される有機スズには、メチル、ブチル、フェニルスズがある。これらは、水、底質、および生物試料から検出されている。水中のTBTの濃度レベルはng/L、底質中の濃度レベルはμg/kgである。生物濃縮係数は、実験室レベルでは1000~10000だが、実環境試料では10000以上であることが多い。本研究でも、実環境試料の測定例として、三重県鳥羽湾の海水および底質土中のDBTとTBTを調べた。わが国で「一般環境のTBT」として報告されている濃度に比べて、汚染源の近くでは、高い濃度であることが確認できた（1-2）。

有機スズの毒性は、有機基の数と鎖の長さによって異なる。LD50で評価すると、は乳類に対して強い生物活性を持つものは、トリメチルスズ、トリエチルスズである。TBT、TPTの毒性はは乳類に対しては、無機スズの毒性と同じオーダーである。TBT、TPTは、魚類、軟体動物に対して特に強い生物活性を示す。TBTの水生物のLC50は、1~10μg/Lである。環境濃度レベルで、発現したTBTの影響は、カキの生育不良、バイガイ、イボニシの不妊であり、これらは10ng/Lレベルで起こる（1-3）。

TBTについては、いくつかの国でクライテリアが設定されている。人体摂取のクライテリア（ADI）として、1.6μgTBT0/kg/day（日本）、0.5μgTPTC1/kg/day（WHO）がある。これは、無機スズのADI（FAO/WHO:一週間許容摂取量から換算）2.0mgSn/kg/dayに比べると、1000分の1以下である。海水中のクライテリアは、各国で設定されており、概ね10ngTBT/L(4ngSn/L)付近である。最も厳しい数値は2ngTBT/L（英国、アメリカの一部地域）である。わが国は、10ng/Lと100ng/Lの2通りの数値が定められた。TBTの規制も行われており、小売りの制限、塗料中の含有濃度あるいは溶出速度の制限、船種の限定が講じられている。わが国では、TBTのみが事実上の禁止になっているが、ほとんど、業界の自主規制に頼っている（1-4）。

文献

- 1) Zukerman, J. J., Reisdorf, R. P., Ellis, H. V. and Wilkinson, R. R. (1978) "Organotins in biology and environment.", A. C. S. Symp. Ser. 82, Washington, D.C.
- 2) Maguire, R. J. (1991) "Aquatic environmental aspects of non-pesticidal organotin compounds", Wat. Poll. Res. J. Canada, Vol. 26, 243-360.
- 3) 大前 巖 (1990) "有機スズ化合物の応用", 化学工業, 1990, 944-957.
- 4) 杉浦 桂 (1987) "有機スズ化合物による環境汚染—船底塗料を中心として—", 水質汚濁研究, Vol. 10, 706-712.
- 5) Blunden, S. J. and Chapman, A. (1986) "Organotin compounds in the environment" In P. J. Craig (ed.) "Organometallic compounds in the environment", John Wiley and Sons, New York, 111-159.
- 6) 森田昌敏 "有機スズによる環境汚染について", 環境化学, Vol. 2, 169-179.
- 7) 盛岡 通・東海明宏・趙 鳳書 (1991) "地域水系モデルによる防汚塗料に含まれるTBTのリスクと見積り", 衛生工学研究論文集, Vol. 27, 135-143.
- 8) 山盛直樹 (1990) "海洋生物の付着防止対策", 化学と工業, Vol. 43, 1880-1882.
- 9) 環境庁 (1992) "有機スズ化合物による環境汚染状況について（平成2年度生物モニタリング、指定化学物質等環境残留性検討調査結果（有機スズ化合物）等の概要）", 環境と測定技術, Vol. 19, 24-34.
- 10) Ashby, J. R. and Craig, P. J. (1988) "Environmental methylation of tin: an assessment", Sci. Total Environ., Vol. 73, 127-133.
- 11) Maguire, R. J. (1984) "Butyltin compounds and inorganic tin in sediment", Environ. Sci. Technol., Vol. 18, 291-294.
- 12) Seligman, P. F., Valkirs, A. O. and Lee, R. F. (1986) "Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters.", Environ. Sci. Technol., Vol. 20, 1229-1235.
- 13) Hardy, J. T. (1982) "The sea surface microlayer: biology, chemistry and anthropogenic enrichment", Prog. Oceanogr., Vol. 11, 307-328.
- 14) Lion, L. W. and Leckie, J. O. (1981) "The biogeochemistry of the air - sea interface", Ann. Rev. Earth Planet. Sci., Vol. 9, 449 - 486.
- 15) Maguire, R. J., Chau, Y. K., Bengert, G. A., Hale, E. J., Wong, P. T. S. and Kramar, O. (1982) "Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers", Environ. Sci. Technol., Vol. 16, 698-702.
- 16) Cleary, J. J. and Stebbing, A. R. D. (1987) "Organotin in the surface microlayer and subsurface waters of Southwest England", Mar. Pollut. Bull., Vol. 18, 238-246.
- 17) Ohyama, J. (1988) "Determination of tin and organotin compounds in environmental samples by hydride generation - atomic absorption spectrometry", Oceanograph. Magazine, Vol. 38, Nos. 1-2, 1-11.
- 18) Schebek, L., Andreac, M. O. and Tobschall, H. J. (1991) "Methyl- and butyltin compounds in water and sediments of Rhine River", Environ. Sci. Technol., Vol. 25, 871-878.
- 19) Wade, T. L., Garcia - Romero, B. and Brooks, J. M. (1988) "Tributyltin contamination in bivalves from United States Coastal Estuaries" Environ. Sci. Technol., 22, 1488-1493.
- 20) Wade, T. L., Garcia - Romero, B. and Brooks, J. M. (1990) "Butyltin in sediments and bivalves from U.S. coastal areas" Chemosphere, Vol. 20, 647-662.
- 21) 里見至弘 (1990) "有機スズ化合物の水生生物に対する毒性Ⅲ", 水産の研究, Vol. 9(1), 89-97.; Vol. 9(2), 61-66.; Vol. 9, 47-56.
- 22) Zuo'lian, C. and Jensen, A. (1989) "Accumulation of organic and inorganic tin in blue mussel, *Mytilus edulis*, under natural conditions", Mar. Pollut. Bull., Vol. 20, 281-286.

- 23) Comprehensive organometallic chemistry (1982): Wilkinson, G. (ex. ed.)
Pergamon Press, ISBN 0-08-025269-9
- 24) Encyclopedia of chemical technology 3rd ed., Vol. 23 (1983):
Grayson, M. (ex. ed.), John Wiley and Sons
- 25) 里見至弘 (1987) "有機スズ化合物の水生生物に対する毒性 II", 水産の研究,
Vol. 6(4), 51-60.
- 26) 里見至弘 (1985) "有機スズ化合物の水生生物に対する毒性", 水産の研究,
Vol. 4(6), 54-66.
- 27) Lytle, T.F., Barnes, D. H., and Walker, W. W. (1989) "Defining
needs for contamination and loss control of organotins used in
laboratory bioassays", In Proceedings of Oceans' 89, Vol. 2, 564-
568.
- 28) Wu, W., Roberts, R. S., Chung, Y. C., Ernst, W. R. and Havlicek, S.
C. (1989) "The extraction of organotin compounds from polyvinyl
chloride pipe", Arch. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 18, 839-843.
- 29) Dyrinda, E. A. (1992) "Incidence of abnormal shell thickening
in the pacific oyster *Crassostrea gigas* in Pool Harbor (UK),
subsequent to the 1987 TBT restrictions", Mar. Pollut. Bull., Vol. 24,
156-163.
- 30) Cardwell, R. and Meador, J. P. (1989) "Tributyltin in the environment
: an overview and key issues" In Proceedings of Oceans' 89, Vol. 2,
537-544.
- 31) Huggett, R. J., Unger, M. A., Seligman, P. F. and Valkirs, A. O.
(1992) "The marine biocide tributyltin. - assessing and managing
the environmental risks -", Environ. Sci. Technol., Vol. 26, 232-237.
- 32) Bryan, G. W., Gibbs, P. W., Huggett, R. J., Curtis, L. A., Bailey,
D.S. and Dauer, D. M. (1989) "Effect of tributyltin pollution on the
Mud Snails, *Ilyanassa obsoleta*, from the York River, Sarah Creek,
Chesapeake Bay", Mar. Pollut. Bull., Vol. 20, 458-462.
- 33) Ellis, D. V., Pattisna, L. A. (1990) "Widespread neogastropod
imposex: a biological indicator of global TBT contamination?",
Mar. Pollut. Bull. Vol. 21, 248-253.
- 34) Smith, P. J. and McVeagh, M. (1991) "Widespread organotin pollution
in New Zealand waters as indicated by imposex in dogwhelks", Mar.
Pollut. Bull., Vol. 22, 409-413.
- 35) Noda, T., Nakamura, T., Shimizu, M., Yamano, T., Morita, S. (1992)
"Critical gestational day of tetragenesi by di-n-butyltin diacetate
in rats", Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 49, 715-722
- 36) Noda, T., Yamano, T., Shimizu, M., Saito, M., Nakamura, T., Yamada,
A., Morita, S. (1992) "Comparative tetragenicity of di-n-butyltin
diacetate with n-butyltin trichloride in rats", Arch. Environ.
Contam. Toxicol., Vol. 23, 216-222.
- 37) 森田昌敏 (1990) "海洋汚染—有機スズによる海洋汚染—", 公衆衛生,
Vol. 54, 556-559.
- 38) FAO/WHO (1989) "Evaluation of certain food additives and
contaminants", WHO Technical Rep. Ser. 776, World Health Organization,
Geneva.
- 39) 中尾学 (1989) "有機錫化合物に関する海洋汚染対策について", 船の科学,
Vol. 42(8), 43-48.

2章 有機スズ化合物の分析

はじめに

船底塗料への有機スズの使用が1960年ごろから始まっていたにも関わらず、1980年代になるまで、その汚染が深刻な問題としてクローズアップされなかったのは、環境マトリックス中の有機スズを十分な感度で分析できなかったこととも関係している。環境中の有機スズを定量するには、水試料にして1ngSn/L以下、底質、生体試料にして10μgSn/kg以下が正確に測れなければならない。1980年代になってようやく環境中の有機スズの定量ができるようになった。特に、ガスクロマトグラフによる有機スズの分析方法は著しい進歩を遂げ、わが国においてはほぼ公定法に近い形で定着している。一口に「ガスクロマトグラフによる分析」といっても、抽出、誘導体生成、検出等で様々な方法が提案されているので、これらについて、整理・概説する(2-1)。

本研究の主題である有機スズの環境動態を調べるためにも、実験を行うにあたって分析を行うことが不可欠である。このような実験のための有機スズの分析は、迅速に行えることが要求される。本研究では、有機スズのルーチン的な分析法として、水素化—パージ/トラップ—原子吸光法による方法を採用した。この方法の装置、操作、さらに諸条件について検討をした(2-2)。

2-1 ガスクロマトグラフによる有機スズの分析方法

2-1-1 概論

有機スズの中でも、とりわけ環境分野で分析対象として研究されてきたのは、船底塗料として用いられるTBTとその分解生成物（ブチルスズ化合物）、さらにTPTとその分解生成物（フェニルスズ化合物）である。ガスクロマトグラフによる方法は、水試料から生体試料まで広く適用でき、特にわが国での有機スズの分析は、ほぼすべてこの方法で行われている。服部ら¹⁾の報告した排水中のトリブチルスズ及びトリフェニルスズの分析法は、公定法として用いられることを意識したものである。この方法のフローを図2-1に示す。水サンプル中のトリ体の有機スズを塩化物としてヘキサンに抽出し、これを濃縮後、内部標準としてトリベンチルスズを添加し、グリニヤール試薬でプロピル化する。フロリジルカラムでクリーンアップをしてから、キャピラリーガスクロマトグラフに注入し、波長610nmの光のみを透過する光学フィルター（有機スズ用フィルター）を装備したFPDで定量する。以上の方法は、いくつかの問題点を克服して確立されたものである。これを、最も原始的な方法と比較することによって以下に整理する。

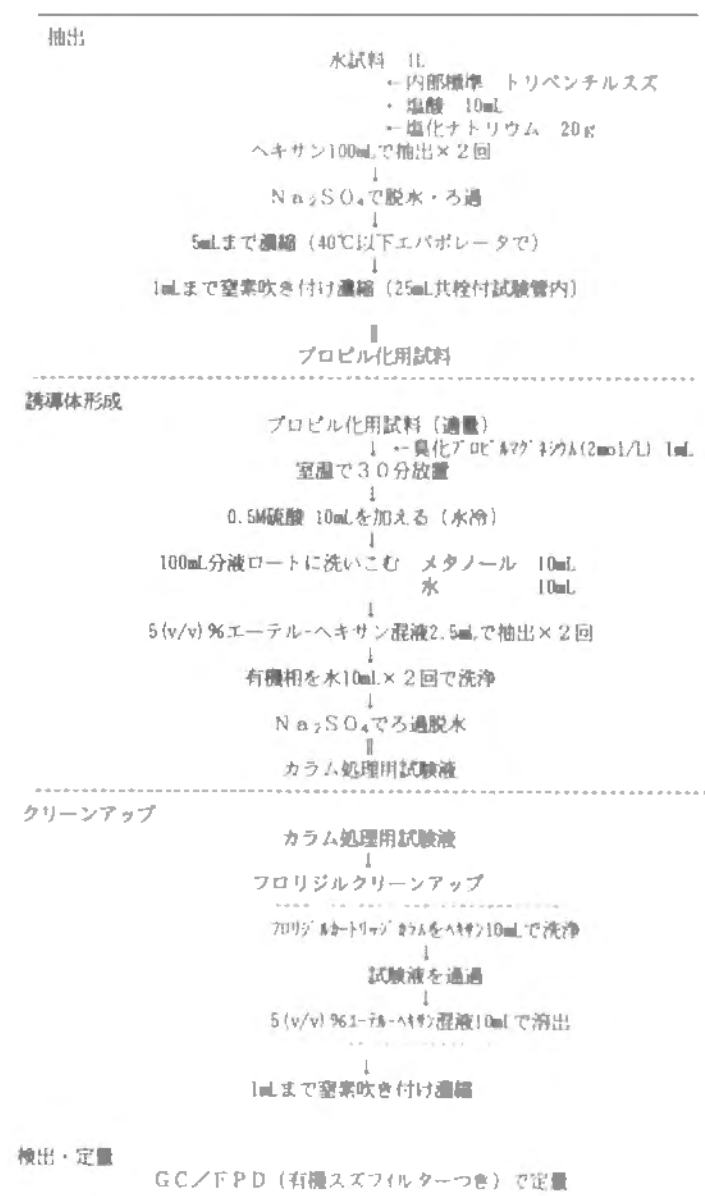


図2-1 ガスクロマトグラフによる排水中のTBTとTPTの分析フローの例1)

最初に考えられる最も原始的な分析方法は、有機スズを塩化物に変換して有機溶媒に抽出し、これを濃縮後、ガスクロマトグラフに注入し、電子捕獲型検出器（ECD）等の高感度の検出器で定量する方法であろう。しかしこの方法は、以下の点で問題を生じた。

- ① 環境マトリックスからひとつの溶媒に抽出する場合、全ての有機スズを抽出することは困難である（有機スズの抽出）。
- ② 塩化物の状態でガスクロマトグラフに注入すると、カラムへの吸着が激しい（カラムへの吸着）。
- ③ ECDを用いると多くのピークが現れるため、その中から有機スズのピークを見分けなければならない（検出器の選択性）。

これらの問題に対して以下のことが提案された。

- ① 溶媒抽出を行う際に、トロポロンを用いて水溶性の有機スズ（例えばMBT）を疎水性の錯体に変換する。
- ② ガスクロマトグラフのカラムにアセトン／塩酸を注入する等の特殊な処理を施して、塩化物が吸着するのを防ぐ。
- ③ ガスクロマトグラフに注入する前に、塩化物状態から、水素化あるいはアルキル化の誘導体形成を行い、カラムに吸着しない形態に変換する。
- ④ ガスクロマトグラフの検出器として、ECD以外の高感度で選択性の高い検出器を用いる。具体的には、原子吸光光度計や光学フィルターを備えた炎光検出器（FPD）が開発された。さらに、質量分析計に導入する方法が最も確実である。

以下、これらの解決法が確立された過程を中心にして、ガスクロマトグラフィによる有機スズの分析法を概説する。

2-1-2 有機スズの抽出方法

水中のトリブチルスズとトリフェニルスズは、塩酸酸性下では塩化物として十分に有機溶媒に抽出される^{1)・2)}。抽出溶媒は、ヘキサンの他、酢酸エチル、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ベンゼン等が使用できる^{1)・3)}。しかし、水溶性の高いモノ体及びジ体については、その抽出効率は十分ではない。Adelmanら⁴⁾によると、海水からヘキサンへのブチルスズの抽出効率は、TBT:95±3%、DBT:55±15%、MBT:11±3%である。ヘキサンには十分に抽出されているとはいえない。図2-2に、主要な溶媒の極性の順位を示す⁵⁾。ヘキサンは無極性溶媒の部類に入り、イオン性の強いモノ、ジブチルスズを抽出するためには、極性をもった溶媒が必要である。しかし、極性の強い溶媒を用いると、トリ体の抽出ができない。

すべての種類の有機スズを抽出するためには、イオン性の強い有機スズに配位子を作用させて錯体を形成させ、弱極性を示す溶媒に抽出する方法であろう。この方法として、成功をおさめているのは、0.1～1%のトロポロンを含有したベンゼン⁶⁾である。この抽出溶媒を用いれば、3種類のブチルスズが同時に抽出される。さらにフェニルスズを含めた抽出効率を改善させるために、極性溶媒と非極性溶媒を組み合わせた抽出溶媒を用いる方法も有効である。Harinoら⁷⁾は、極性を持ちながら水と分離可能であるテトラヒドロフラン（THF）をベンゼン及び0.1%トロポロンを併用し、3種類のブチルスズと3種類のフェニルスズを90%以上の効率で抽出している。

底質中のブチルスズを抽出する方法として多く用いられているのは、塩酸-メタノールによる抽出^{8)・9)・10)}である。この方法で3種のブチルスズが抽出される。最も非極性であるトリフェニルスズは抽出されていないものと思われる。全ての種類の有機スズを抽出するには、前述のトロポロンや異なる極性の溶媒を組み合わせる⁷⁾のがよいと思われる。

しかし、極性が広い範囲にわたるすべての有機スズを抽出するということは、とりわけ底質試料の場合、狭雑物も同時に抽出するということであり、その後に複雑なクリーンアップを行う必要がある。従って、これらの究極の抽出方法よりは、むしろ、抽出したい目的成分に合わせて、抽出過程が簡易かつ抽出後のプロセスにスムーズに進められる方法がとられている。

抽出効率の変化による分析値のばらつきを減らすために、内部標準物質として

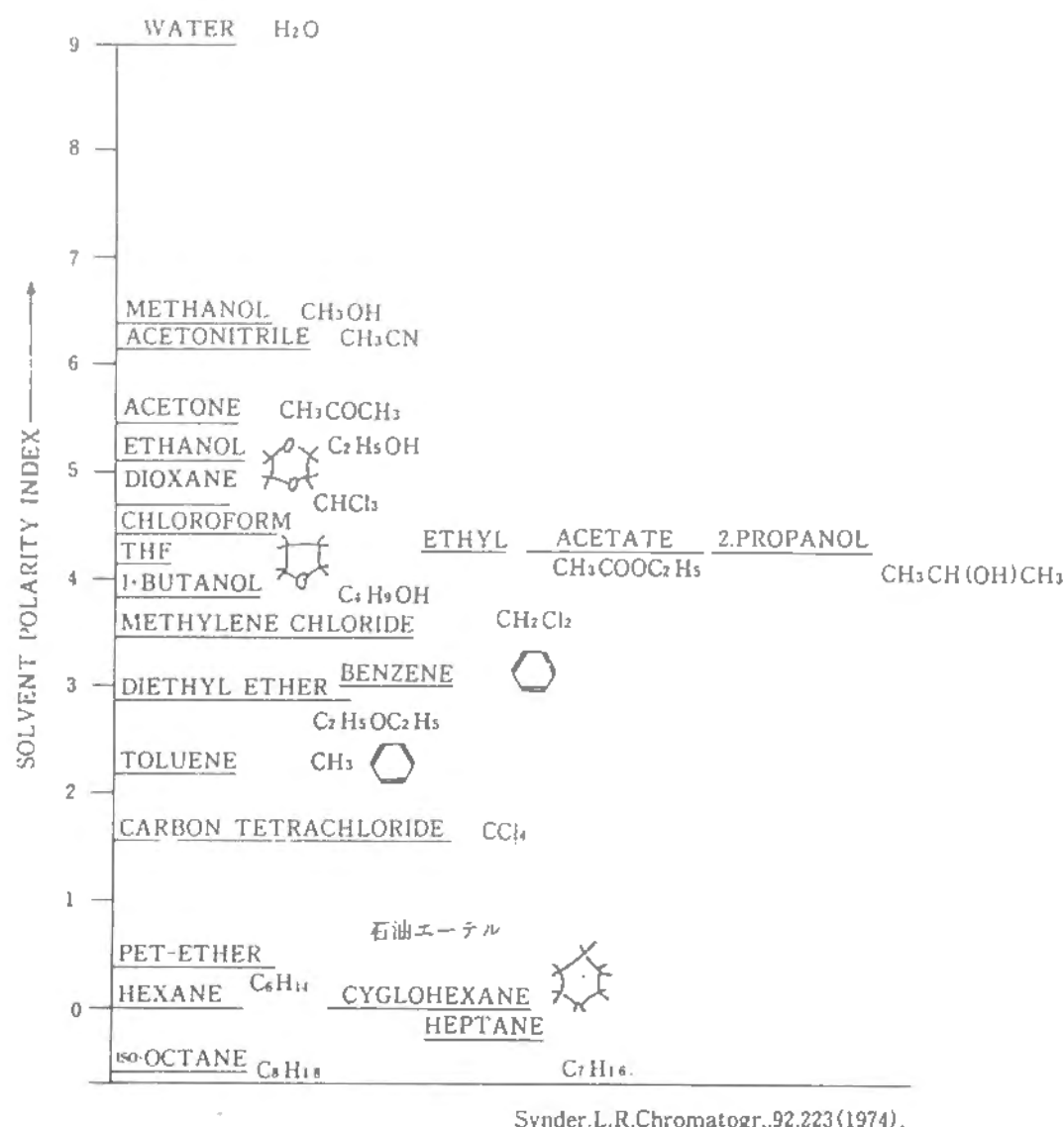


図2-2 主要な有機溶媒の極性の順位⁵⁾

ブチル、フェニル以外の有機スズを加えることがある。トリ体の分析値が重要なので、わが国では炭素数がブチルとフェニルの間であるトリペンチルスズ¹⁾が内部標準物質として用いられる。その他にも、トリプロピルスズとテトラブチルスズを同時に用いる¹¹⁾、あるいはモノペンチル、ジペンチル、トリペンチルスズを添加する¹²⁾等の方法もある。

2-1-3 誘導体の生成

塩酸酸性下で抽出した有機スズ（塩化物として存在している）を、そのままECDを装備したガスクロマトグラフに注入して分析することは可能であるが、カラムへの吸着が激しく十分な感度が得られない¹³⁾。実際、1980年代の半ば頃に報告されているこの方法による有機スズの分析例では、水質試料にして1 μg/L程度の検出限界であった¹⁴⁾。この対策として竹内らは、カラムをアセトン-塩酸（臭化水素酸）処理することで有機スズのカラムへの吸着を防ぎ、高感度なECDによる有機スズの分析を実用化している^{13, 15)}。しかし、アセトン-塩酸の注入によるECDの汚染の問題¹⁶⁾などもあり、塩化物として注入する方法は敬遠されがちで、一方、非吸着性の誘導体を生成する方法が提案されている。

非吸着性の誘導体の生成は、大きく分けて水素化^{17, 18, 19)}とアルキル化^{1, 6)}に分けられる。水素化は、有機溶媒に抽出した有機スズに、エタノールに溶解した水素化ホウ素ナトリウムを反応させることで行う。その後、ヘキサンに水素化物を抽出し、これをガスクロマトグラフに注入する。アルキル化は、抽出液を完全に脱水してからエチル化¹⁹⁾、プロピル化¹⁾、ペンチル化⁶⁾、ヘキシル²⁰⁾化等の作用をさせるグリニャール試薬を加えてしばらく反応させた後、硫酸で過剰のグリニャール試薬を分解し、水洗する。

水素化とアルキル化はそれぞれ異なる特徴がある。水素化は脱水プロセスがないため、分析が迅速に行える。しかし、水素化は以下の点で定量分析には不向きである²¹⁾。底質や生体試料の抽出液などで水素化を行う際、水素化物の収率が悪い⁸⁾。生成した水素化物は不安定で、ガスクロマトグラフ注入用の試料の保存ができない³⁾。

一方、アルキル化はグリニャール反応が確実で、生成した誘導体が安定なため、定量分析に適している。FPDによる感度も、水素化よりもアルキル化の方がよいようである。単純な比較は難しいが、TBTの水素化物を注入した場合、検出器の段階での検出限界は20 pg Sn (S/N=2) である²²⁾のに対し、ペンチル化の検出限界は約10 pg Snであるとの報告²³⁾がある。ブチルスズとフェニルスズの分析方法として、導入するアルキル基の種類によって、エチル化からヘキシル化まで（ブチル化を除く）報告されているが、わが国で主流となりつつあるのはプロピル化である。エチル化はモノ、ジブチルスズの保持時間が近く分離が困難である。ペンチル化以上の大きなアルキル基は、トリフェニルスズの誘導体を分析するために、現在のガスクロマトグラフのカラムの限界温度である300℃付近までの昇温を必要とする。従って、ブチルスズとフェニルスズを同時に分析するためにプロピル化が好んで使われるものと考えられる。

先に述べた内部標準物質は、アルキル化の収率の変化による分析値のばらつきを補正するのに効果的である。

2-1-4 検出器

ガスクロマトグラフによる分析を行う際に、ガスクロマトグラフ内に装備される検出器の中で、環境試料の有機スズの分析を行うのに十分な感度を示すのはECDとFPDである。一般的には、ECDは塩素原子に対して特に高感度であり、またFPDは光学フィルターの装着によって、リンとイオウに特に高感度にすることができるとされている。

これらの特性を有機スズに応用する最も原始的な方法は、有機スズを塩化物状態でガスクロマトグラフに注入し、ECDで検出することである。ECDの感度については、TBTの塩化物を注入した場合、検出限界10 pg Sn (S/N=3)¹⁵⁾との報告があり、感度面では全く問題ないものと考えられる。しかし、前述のように塩化物状態でのガスクロマトグラフへの注入はカラムへの吸着損失が大きく、カラムの特殊な処理¹⁵⁾を必要とする。塩化物がカラムに吸着することの対策として、有機スズを水素化してECDで検出することが試みられた^{18, 24)}。水素化有機スズに対してもECDは十分な感度を示す²⁴⁾。他方、テトラアルキル化有機スズはECDでは検出できない²¹⁾。

FPDは、水素化物、アルキル化物の両方を検出することができる。現在、有機スズ用光学フィルターが市販され、これを装着したFPDは有機スズに特異的に選択性のある検出器として用いられている。図2-3に有機スズの蛍光スペクトルを示す²⁵⁾。波長610 nmの蛍光は、Sn-Hに由来するものと考えられている²⁶⁾。市販の光学フィルターは、610 nm付近のピークをとらえているものである。FPDの感度は検出器の段階で0.01 ng Sn程度（前述）であり、ECDと同じレベルである。1990年以降のガスクロマトグラフィーによる有機スズのルーチン分析は、殆どがこの光学フィルター付きFPDで行われているといっても過言ではない。

有機スズ用光学フィルターが市販される前には、先に述べた通りに様々な検出器が試されたが、予めガスクロマトグラフィーに装着されている検出器ではなく、有機スズを金属スズとしてとらえ、原子吸光法で分析する方法がある。ガスクロマトグラフィーで分離した後、キャリアーガスを空気-水素と共に石英管の中に同時に吹き込む「石英炉水素フレーム」（図2-4）²⁷⁾を用いると、FPDと同程

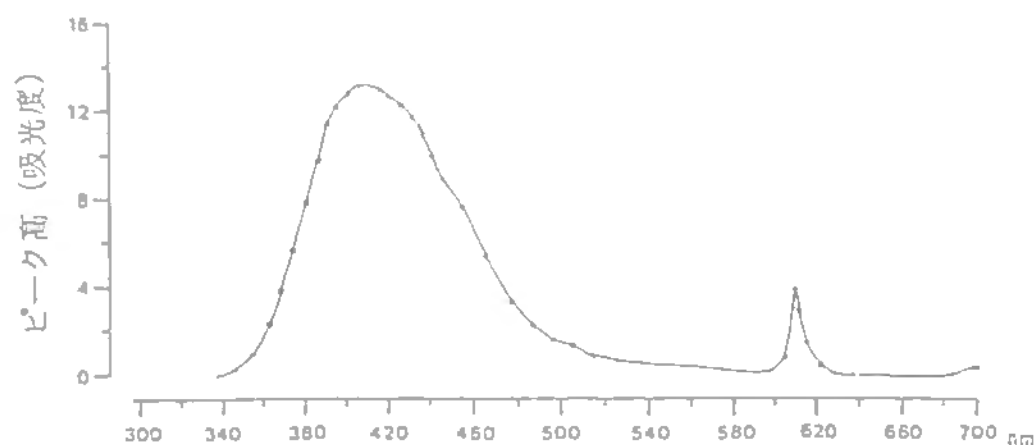


図2-3 テトラブチルスズの放射光スペクトル²⁵⁾

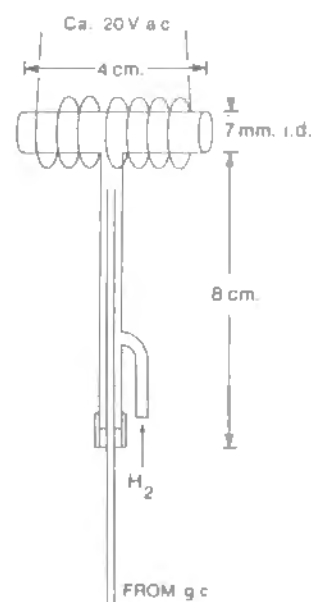


図2-4 石英炉水素フレイム（原子吸光分析の検出器に使用）

2-2 水素化-バージ/トラップ-原子吸光法

2-2-1 概論

天然起源の有機ヒ素を調べる目的で1970年代に開発された方法^{31・32)}が、有機スズに対しても適用された。方法の概略は以下の通りである。試料水を酸性化し、ヘリウムガスでバブリングしながら、水素化ホウ素ナトリウムを注入する。水中の有機スズは揮発性の水素化物に変換され、ヘリウムガスでバージされる。これを液体窒素浴トラップに捕集した後、徐々に加熱して、各有機スズの水素化物の沸点差を用いて分離する。このガスを石英炉水素フレイム原子吸光法（あるいは原子発光）で検出する。

この方法の特徴は、メチルスズの測定にも適していること、分析時間が約15分/検体で非常に迅速であること、試料水中の有機スズの全量を検出器に送ることができるので感度がよいことである。本研究では有機スズの環境動態に関する実験を行うにあたって、この分析方法をルーチン化する必要があった。本法の分析装置を作成し、装置及び分析条件について検討を行った。

2-2-2 装置

装置の模式図を図2-5に示す。水素化物発生容器（サンプル水はこの中にいれる）、W字形のトラップ/カラム、ガス混合チャンバー、電熱石英炉付き原子吸光光度計、データ処理装置に分けられる。水素化物発生容器は100mL、180mL、300mLの大きさのものを用意した。水素化ホウ素ナトリウム溶液は定量ポンプで徐々に容器に送られる。また反応中、容器内はマグネチックスターラーで攪はんされる。

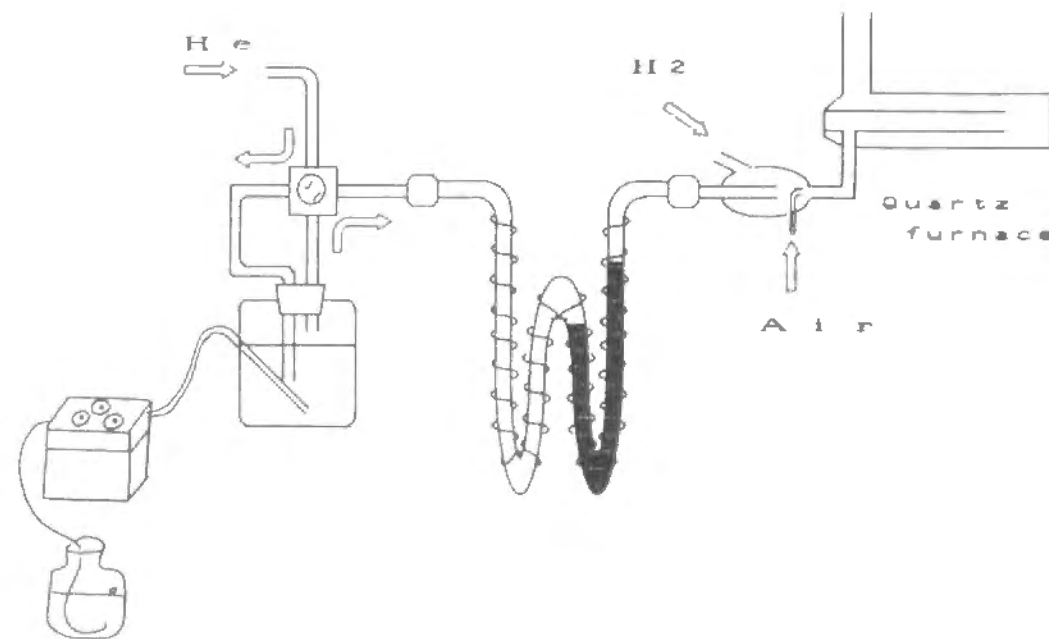


図2-5 水素化-バージ/トラップ-原子吸光法の装置

度の感度が得られる²⁸⁾。加えて選択性が極めてよい。ガスクロマトグラフィー-原子吸光法（GC-AAS）は他の有機金属にも適用され、その応用範囲は広い²⁹⁾。

以上に述べた検出器はすべて実用的（ルーチン分析に使用できる）なレベルのものであるが、チャート上のピークの最終的な同定・確認は質量分析検出器で行われる^{1・2・15・26)}。感度は、検出限界が数pgと、FPDの約10倍にまで向上する。質量分析検出器を用いると、放射性同位体でラベルした内部標準物質を用いた分析が可能になる³⁰⁾。

W字形のトラップ/カラムはバイレックス製ガラス管（内径6mm、外径10mm、総延長40cm）でシラン処理を施している。W字の後半の部分にガスクロマトグラフ充填剤“3% OV-1 on Chromosorb W AW-DMCS 40/60 mesh”を約1gづめている（充填長8~10cm）。W字形のトラップ/カラムはニクロム線（長さ4m、抵抗15Ω）を巻き付けられており、プログラム電源によって電力が供給される。プログラム電源は、シマデン製のコントローラと電力変換器で構成している。電圧上昇プログラムは図2-6に示す通りである。最後のピーク（TBT）が現れるのは約5.5分であるが、その後トラップ/カラム中に残った水分を除去するために、さらに昇温して「空焼き」を行うようにしている。

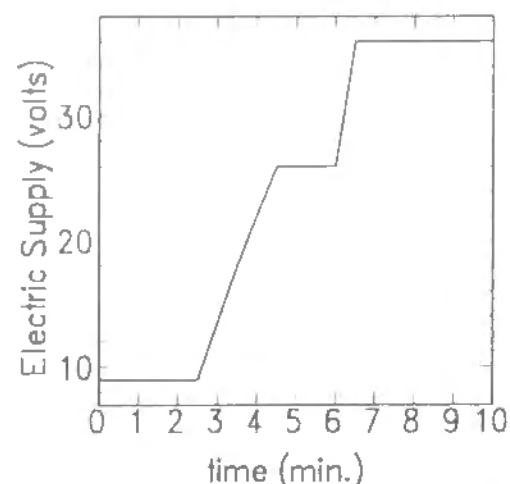


図2-6 トラップカラムのニクロム線に供給する電力のプログラム

ガス混合チャンバーはパイレックス製で、ヘリウムキャリアーガス（400mL/min.）に水素ガス（1000mL/min.）と空気（250mL/min.）を混ぜるため、図2-5に示すような形状をしている。電熱石英炉は、（株）柳本商事製HYD-2を用いた。長さ12cm、管内系10mmであり、電気炉によって中心部の8cmを600℃に加熱している。水素化物発生容器のガス出口から石英炉入り口までの経路は、テフロンチューブ（4×6mm）を用い、すべて約120℃程度に加熱されている。

原子吸光光度計は、（株）島津製作所製AA-670を用いた。浜松フォトリックス製スズ用ホロソードランプの電流値を10mAとし、分析波長224.6nm、スリット幅1.0nmの条件とした。クロマトグラフデータは、原子吸光光度計の“analog out”端子から得られる信号を、同社のデータ解析装置CR-4Aに送り、ピーク面積を計算する。

2-2-2 試薬および操作

1) 試薬

・50%酢酸：

氷酢酸（試薬特級）を同量の蒸留水で希釈したもの。9規定に相当する。

・6% (w/v) 水素化ホウ素ナトリウム溶液：

500mLの蒸留水に30gの水素化ホウ素ナトリウム（和光純薬、原子吸光分析用、0.3g/pellet）を溶かす。溶液の保存のため、1% (w/v) の水酸化ナトリウムを同時に溶かす。これを、0.2μmのメンブランフィルターでろ過してから用いる。褐色瓶に入れ、室温で保存する。

・メチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合指示薬：

メチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合指示薬（林純薬）を用いた。酸性域で赤色、pH5～6付近で緑色、pH7以上で青色を呈する。

・トリエチルスズ（TET）内部標準液：

臭化トリエチルスズ（Aldrich）をエタノール（EtOH）中で溶解し、100mgSn/L-EtOH（50mLのメスフラスコ内）と1mgSn/L-EtOH（100mLのテフロン瓶内）の保存溶液を調整した（冷蔵庫で保存する）。分析時には1mgSn/L-EtOHの保存溶液を0.01N硝酸中で希釈し、10μgSn/L-waterの標準液を作成した。

・TBT標準液：

酢酸トリブチルスズ（林純薬、家庭用品試験用）をTET内部標準液と同様に調整した。

・DBT標準液：

二塩化ジブチルスズ（東京化成）をTET内部標準液と同様に調整した。

2) 操作

(1) 水質試料

50mL以下の試料溶液に既知量のTET（10～30ngSn）、0.5mLの50%酢酸、2～3滴のメチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合指示薬を加え、水素化物発生容器に入れ、蒸留水で70～80mLとする。カラム/トラップを液体窒素浴に浸す。容器を装置にセットし、400mLのヘリウムガスでバブリングしながら水素化ホウ素ナトリウム溶液を1mL/min.の速度で注入する。2分後に試料水の色が緑色に変化したら、水素化ホウ素ナトリウムの注入を停止し、カラム/トラップを浸していた液体窒素浴を取り除き、ニクロム線の電源を入れる。

上述の方法は、主として室内実験で得られる試料に適用する方法である。試料水中の有機スズの濃度及びマトリックスにより、試料水量、50%酢酸添加量及び水素化ホウ素ナトリウム流量を変化させる。試料水量は有機スズの量が10～50ngSnになるように、酢酸添加量と水素化ホウ素ナトリウム流量は内部標準物質の水素化が十分である（蒸留水マトリックスに比べて80%以上）ことを確認しつつ、試料水中の指示薬が緑色に変化する時間が2分となる条件を選ぶ。

(2) 底質試料

湿状態の底質土を3～4gを計り、0.5mLの塩酸、20mLのメタノール、さらに1mLのTET1mgSn/L-EtOH標準液（TET1μgSnに相当）を加え、50mL容のキャップ付き遠沈管で60分間激しく振とうする。振とう後遠心分離を行い、液相を取り、メタノールを加えて25mL定容とする。得られた抽出液を最大で1mLとり、70～80mLの蒸留水に加えて、その後水質試料と同様に分析する（ただし、内部標準のTETは加えない）。

2-2-3 結果

1) クロマトグラム

得られるクロマトグラムの例を図2-7に示す。最初に沸点の最も低い無機スズ水素化物のピークが現れる。無機スズは試薬等からの汚染に起因するものである。その後、MBT、TET（内部標準）、DBT、TBTの順番でピークが現れる。

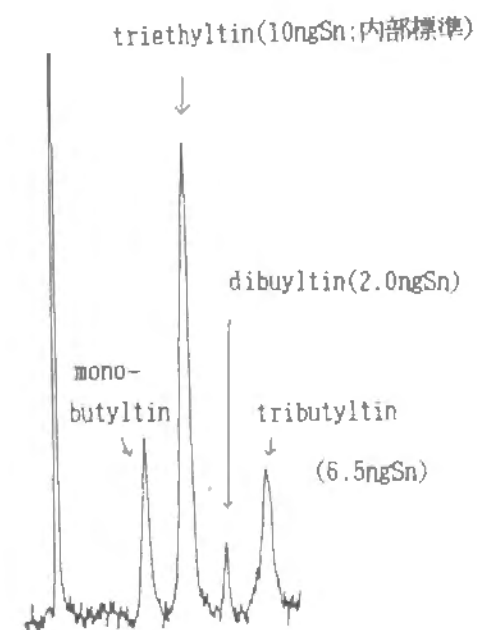


図2-7 得られるクロマトグラムの例

2) 感度及び検出限界

TBTのピーク高に基づく、1%吸光度及び検出限界を表2-1に示す。感度(1%吸光度)は、Donardら³³⁾及びChamsazら³⁴⁾の報告値(表2-1参照)よりもよい。

表2-1 水素化パージ/トラップ原子吸光法の感度と検出限界

	1%吸光度	検出限界 (S/N=3)
本研究	1.4ngSn	3.0ngSn
Donardら	5.5ngSn	0.2ngSn
Chamsazら	4.5ngSn	1.5ngSn

しかし他の報告値と異なり、ブランクノイズの3σ値に基づく検出限界は、1%吸光度を上回る。多くの報告例では、検出限界は1%吸光度よりもさらに小さい値である。これはブランクノイズがおおきいことを意味するが、この原因は電熱石英管の構造上、石英の窓をホロカソードランプの光が通過するところにある。光が弱まるために、原子吸光光度計の光電倍增管の印加電圧を上げなければならない。従って石英管の構造を変更することによって、さらに検出限界を下げるができるものと考えられる。

3) 底質からの抽出と抽出液の分析

塩酸/メタノールでの底質からの抽出は、底質からの有機スズの抽出法として広く用いられているものである^{8,9,10)}。本研究では、抽出後の遠心分離の操作性から50mL容の遠沈管で1hr振とう抽出をした。底質土の量を変えて添加回収実験を行い、抽出効率を調べた。結果を表2-2に示す。

表2-2 底質試料を用いた添加回収実験

	抽出底質の量 (g-wet)	添加有機スズ量		DBT濃度(回収率) (μg/kg-dry)	TBT濃度(回収率) (μg/kg-dry)
		DBT (μg/kg-dry)	TBT (μg/kg-dry)		
Run1	2.34	0	0	209	450
	2.40	4167	4167	4677 (107%)	3904 (85%)
Run2	5.04	0	0	328	478
	4.93	2028	2028	2495 (106%)	2427 (97%)
Run3	9.82	0	0	37	201
	9.78	887	887	327 (35%)	795 (76%)

底質土の量が5g-wet以下であれば、TBT、DBT共に、十分に回収されるものと考えられる。ただし、10g-wetでは回収率は低下する。しかし、この回収率の低下は後述するように塩酸・メタノールによる抽出効率だけではなく、抽出液の分析の際のマトリックスから受ける妨害の影響も含んでいる。

底質抽出液の分析は、抽出液のクロマトグラムから得られる対象物質と内部標準との面積比を、蒸留水マトリックスで作製した検量線に当てはめて定量する(内部標準法)。すなわち、蒸留水マトリックスで以下のような検量線を作成する。

$$m_x = k_x a_x \quad (2-1)$$

ただし、

$m_x = M_x / M_{TET}$ (内部標準と分析対象物質の量比)

$a_x = A_x / A_{TET}$ (内部標準物質と分析対象物質の面積比)

ここで、

M_x : 分析対象物質xの量 (ngSn)

M_{TET} : 内部標準物質TETの量 (ngSn)

A_x : 分析対象物質xのピーク面積 (μV·sec)

A_{TET} : 内部標準物質TETのピーク面積 (μV·sec)

k_x : 検量線の傾き (-)

である。

そして、実試料で得られた面積比と、既知量の内部標準物質量を上式(2-1)に代入して分析対象物質の量を計算する。

この定量方法は、抽出液による水素化/パージ反応への妨害が、全ての有機スズに対して同程度に起こるものとの仮定に基づいている。しかし、妨害が特定の有機スズに対して選択的に起こるのであれば、異なるマトリックスでの検量線を定量に用いるのは不適当ということになる。その可能性を回避するために、既往の報告^{9,10)}では抽出液の定量の際に標準添加法を用いている。

本研究で採用した内部標準法で得られる定量結果と、標準添加法で得られる定量結果を比較した。また標準添加法を用いるとき、抽出液の量が検量線の傾きに与える影響を調べた。4g-wet (2g-dryに相当)の底質土を抽出し、抽出液を分析するときに、分析する検液の量を0.5mLと1.0mLの2通りとし、それぞれの結果の内部標準の面積比を蒸留水マトリックスで得られる検量線と比較してTBT量を求める(内部標準法)。さらに、0.5mL、及び1.0mLの分析に対して(DBT24ngSn, TBT40ngSn)及び(DBT48ngSn, TBT80ngSn)の標準物質を添加して分析した(標準添加法)。定量値の結果を表2-3に示す。

表2-3 底質抽出液の分析における内部標準法と標準添加法の定量値

	内部標準法	標準添加法
DBT		
0.5mLをとって分析	14.6 ngSn/mL-MeOH	13.8 ngSn/mL-MeOH
1.0mLをとって分析	21.1 ngSn/mL-MeOH	19.8 ngSn/mL-MeOH
TBT		
0.5mLをとって分析	25.3 ngSn/mL-MeOH	26.1 ngSn/mL-MeOH
1.0mLをとって分析	23.0 ngSn/mL-MeOH	27.1 ngSn/mL-MeOH

DBTについては測定値にばらつきが見られる(4通りの定量方法に基づく値の平均から最大20.2%の偏差)ものの、TBTについては4通りの定量方法で大差は見られない(同9.4%)。DBTよりもTBTのほうが良好な結果を得ているのは、DBTがジアルキルスズであるのに対して、内部標準のTETがTBTと同じトリアルキルスズであ

り、TETによる補正はDBTよりもTBTのほうがより正確に行われているものと考えられる。

標準添加法の検量線と蒸留水マトリックスの検量線を図2-8に示す。TBTの場合は抽出液0.5mLまで k_{TBT} の値に影響していない（蒸留水マトリックスの場合も0.5 mLの抽出液を分析した場合も k_{TBT} の値は0.599で等しい）が、分析される抽出液の量が1mLになると k_{TBT} の値は0.489と、小さく（分析対象物質の分析感度が内部標準物質のそれよりも悪く）なることがわかる。すなわち、分析に供される抽出液の量が0.5mL程度であれば、TBTの水素化・パージの妨害はTETのそれとほぼ等しく、内部標準法で十分に定量できる。

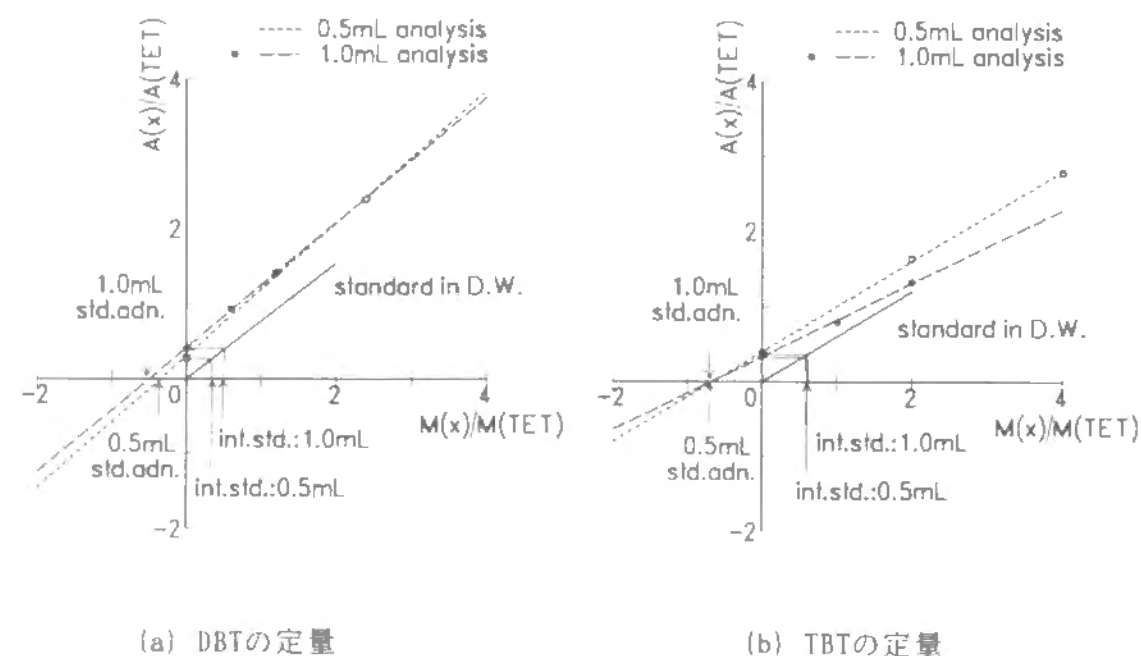


図2-8 底質抽出液の標準添加法による定量と蒸留水マトリックス（標準物質）の検量線

一方、DBTについてはマトリックスに抽出液が共存することによって、 k_{DBT} の値は蒸留水マトリックスの時（ $k_{DBT}=0.769$ ）よりも大きくなった（0.5mL分析時:0.891, 1mL分析時:0.835）。これは、抽出液の共存によってTETの水素化反応が妨害されている時も、DBTの水素化反応はさほど妨害を受けていないために、DBTの感度がTETに比べて、相対的に高くなったものと理解できる。すなわち、DBTの定量の際の内部標準物質としてTETを採用するのにはいささか無理があり、定量値がばらつくのもこのためだと考えられる。

4) 環境試料への適用

本法を用いて、天然海水中のDBT、TBT濃度を測定した。結果については1章において示している。この測定値については、異なる分析方法とのクロスチェックを行った。海水試料については、国立環境研究所に依頼し、重水素体の内部標準物質とするGC/MS法³⁰⁾で分析値を得た。また底質試料については国立環境研究所において研修を受け、共同で分析を行い、トリペンチルスズを内部標準物質とするGC/MS法で分析した。クロスチェックの結果を表2-4に示す。

表2-4 水素化・パージ/トラップー原子吸光法とGC/MS法の定量値

	水素化・パージ/トラップー原子吸光法	GC/MS法
海水 (ngSn/L)		
鳥羽佐田浜港 (89.12.27)	72 ± 14	93.8
鳥羽加茂川河口部 (89.12.27)	54 ± 13	32.1
添加試料	214 ± 46	200.9
底質 (μgSn/kg)		
鳥羽加茂川河口部 17-サン7°N:8~10cm (91.8.26)	524	534
鳥羽加茂川河口部 17-サン7°N:10~13cm (91.8.26)	382	442

海水中濃度の単位: ngSn/L
底質中濃度の単位: μSn/kg-dry

測定値は概ね一致した。水素化・パージ/トラップー原子吸光法は環境モニタリングに広く用いられており、本研究でルーチン化して行った分析も、表2-4の濃度レベルでは、異なる分析方法で得られた値と比較できる程度の精度を持つと考えられる。

5) MBTについて

分析クロマトグラムの中にMBTのピークが見られる（内部標準TETの直前）ものの、定量が不可能であった。MBTの標準物質を添加して分析を行うと、MBTのピークが大きく現れることもあるが、しばしば無機スズのピークが通常のブランクよりも著しく大きく現れる。従って、再現性のある分析は不可能であった。Chau²⁹⁾によると、有機金属の水素化反応はアルキル基のrearrangementを引き起こすことが述べられている。MBTの水素化反応が再現性を持たないのは、このためであると思われる。本研究と同様の方法でのブチルスズの分析に関する報告でも、モノブチルスズに言及している例は少ない。

2-2-4 考察

この分析のルーチン化に際して特に検討が必要であった項目は、1) 水素化/パージの条件、2) トラップ/カラムの条件である。

1) 水素化/パージの条件

(1) 酸性度とpH

酸性条件下で、水素化ホウ素ナトリウムは以下に示すように水素原子を放出する。



一般に両性金属はこの作用によって水素化物を発生するが、金属によって最適な酸の種類、pH及び酸性度が大きく異なっている³⁵⁾。たとえば、セレンの水素化物を発生するための最適な条件は、2.5~5N塩酸酸性下である。ヒ素は1~9Nの酸性

度なら、酸の種類は何でもよい。スズは弱酸性であることが必要であるとされている。有機スズの場合も弱酸がよい。既往の研究でも弱酸の状態から水素化ホウ素ナトリウムを非常にゆっくり（1mL/min.程度）注入し、アルカリ性（pH8くらいまで）になるまで反応させるという点が共通している。

本研究では当初、初期に硝酸で酸性とし、注射筒を用いて手で注入していたが、硝酸は強酸のため多く使えない上に、マトリックスの変化に対してpH条件が敏感に反応するため安定した分析が困難であった。また、手で注入すると注入速度が一定しないため、これも分析が不安定となることの一因と考えられた。そこで、pH変化の緩やかな酢酸を用い、定量ポンプで水素化ホウ素ナトリウムで注入することとした。さらに、pH変化の条件を一定に保つため、中性付近で変色する指示薬を用い、未知のサンプルに対しては内部標準物質のピークの大きさを参考にし、複数回の予備分析の結果から条件を決定して、本分析を行うこととした。

(2) 水素化物発生妨害の妨害

試料水中に存在する物質によって、水素化物の発生が妨害されることがある。Donardら³³⁾によると、EDTAやfulvic acid等のキレート物質やNaClなどの塩分は水素化物発生に影響を及ぼさないが、試料水100mLに対して2mLのイソプロパノールや、硫化物イオンが水素化物発生に影響することを述べている。また、Valkirsら³⁶⁾によると海水試料中にディーゼルオイルが含まれていると水素化物発生が抑制されることが報告されている。これらの水素化物発生妨害は、内部標準物質のTETをブチルスズと同時に水素化することで補正できる。

ところで底質の分析は、底質を有機溶媒で抽出し抽出液を分析する。この時、使用する溶媒が水素化物発生を著しく妨害すると分析値が不正確になるので、有機溶媒が水素化物発生を妨害する程度を調べた。30ngSnのTBTを加えた70～80mLの蒸留水に水溶性の有機溶媒（アセトン、メタノール、エタノール及びイソプロパノール）を0.1～2mL添加し、分析を行う。有機溶媒を添加していないときと有機溶媒を添加したときとの、TBTのピーク面積の比を収率とした。結果を、表2-5に示す。0.1mLの添加ではどの溶媒も大きな影響を与えていないが、0.5mLになるとアセトンとイソプロパノールが、1mLになるとエタノールが収率を50%以下にしている。イソプロパノールの影響が強いことは、Randallら³⁷⁾の結果と一致している。

表2-5 有機溶媒が水素化／パージに与える影響

有機溶媒	有機溶媒添加量 (mL)			
	0.1	0.5	1.0	2.0
メタノール	111	68	62	0
エタノール	80	27	0	-
イソプロパノール	91	0	-	-
アセトン	66	0	-	-

数値は蒸留水マトリックスでの分析を基準としたTBTピーク面積の割合（回収率(%)）である。

Coonyら⁹⁾は底質中のブチルスズを塩酸／メタノールで抽出し、1.5mLの抽出液を100mLの蒸留水に添加して分析しているが、この抽出液の量は分析できる上限値であると思われる。

(3) 水素化物の試料水からのパージ

水素化物が生成してから試料水からパージされる効率は、サンプル量とヘリウムキャリアーガスの流量、パージ時間によって決まる。すなわち、パージ効率を

上げるためにはサンプル量を少なくし、ヘリウムキャリアーガスの流量を上げ、パージ時間を長く取らなければならない。この制約は、特にメチルスズ等と比べ沸点が高いDBTとTBTの水素化物のパージ効率に対して深刻である。Balls³⁸⁾（サンプル量:200～1100mL、ヘリウムガス流量:70mL/min.、パージ時間:3min.）は、サンプル量が増えるとパージ率が下がり、検量線の傾きが変化することを例示している。生成した水素化物を完全にパージする条件の目安としては、Randallら³⁷⁾の水素化トリブチルスズを試料水に添加する実験によって、サンプル水100mL、ヘリウムガス流量400mL/min.、パージ時間5分の条件で、サンプル水中のTBT水素化物は完全にパージされていることが確認されている。

しかしRandallらの示した条件では、ヘリウムガスによってトラップ／カラムに運ばれる水分の影響で安定した分析の継続が不可能になる（Randallらの条件の場合、1本のトラップ／カラムで15サンプルしか分析できない。このことについては2）で述べる）。従ってトラップ／カラムへの水分の進入量を抑える必要から、ヘリウムガス流量を少なくするか、パージ時間を短くする必要がある。本研究では室内実験で得られるサンプルの分析を目的とする場合、トラップ／カラム保護と分析の迅速性を考えて、ヘリウムガス流量を大きく（400mL/min.）とり、パージ時間を短く（2分）した。

2) トラップ／カラムの条件

(1) 化学種の分離

ヘリウムガスによって試料水からパージされた有機スズ水素化物は、液体窒素浴中のトラップ／カラムで捕集され、トラップ／カラムの加熱に従って沸点の低いものから順次放散される。化学種の分離は、無極性液相をコーティングしたガスクロマトグラフ充填剤と緩やかな温度上昇によって、容易に行える。表2-6に有機スズ水素化物の蒸気圧を示す。

表2-6 有機スズ水素化物の蒸気圧^{40,41)}

MeSnH ₃	(MMT)	0～1.4/760
Me ₂ SnH ₂	(DMT)	35 /760
Me ₃ SnH	(TMT)	59 /760
BuSnH ₃	(MBT)	98～100/760
Et ₃ SnH	(TET)	39 / 12
PhSnH ₃	(MPT)	57～64 /106
Bu ₂ SnH ₂	(DBT)	70 / 12
Bu ₃ SnH	(TBT)	76～81 / 0.7
Ph ₂ SnH ₂	(DPT)	89～93 / 0.3
Ph ₃ SnH	(TPT)	168～170/ 0.5

単位：℃/mmHg

分離対象物質は、トリエチルスズとモノ、ジ、トリブチルスズであり、これらの水素化物の沸点が比較的離れている。そのため、充填担体メッシュ40-60、充填長10cm（充填剤量1g）のカラムでも、図2-6のような昇温プログラムを併用することによって、分離は容易であった。ただし、充填剤の量を半分の0.5gにするとトリエチルスズとジブチルスズの分離が不完全になることがあった。

(2) 侵入水分によるトラップ／カラムの劣化

トラップ／カラムで問題になったのは、ヘリウムガスによって運ばれる水分、塩分が原因となるトラップ／カラムの劣化（deterioration）である。トリブチルスズを分析する場合、トラップ／カラムを200℃付近にまで昇温するので、トラップ／カラムの表面は、シラノール基が生成しないように、シラン処理をする（メ

チルシリコンでコーティングする)のが普通である。しかし、侵入した水分、塩分でこれらのコーティングは破壊されやすい。そのため、1本のカラムで分析できるサンプル数は限られている(前述のRandallらの場合は、15サンプル)。連続して分析できる試料数を多くするためにとられたトラップ/カラムの劣化対策の例を表2-7に示す。トラップ/カラムの劣化を抑える最も根本的な方法は、侵入する水分を最小限にすることとである。Stallardら²⁰⁾の場合、ヘリウムガス流量を40mL/min.にまで絞る(サンプル量:500mL, パージ時間:5min.)ことで対応している(パージ効率を犠牲にしているものと考えられる)。またガラス管を使わずに、テフロンチューブを用いる方法も提案されている。

表2-7 トラップ/カラムの劣化対策

研究者	用いたカラム	劣化に対する記述
³⁹⁾ Hodgeら (1979)	グラスウールを詰めたガラス管	5検体で劣化
³³⁾ Donardら (1986)	バイレックス管 充填剤: 3% SP-2100 on Chromsorb G AW-DMCS	15検体で充填剤を交換
³⁷⁾ Randallら (1986)	TFEテフロンチューブ 充填剤: 3% SP-2100 on Chromsorb G AW-DMCS	15検体で充填剤を交換
⁹⁾ Coonyら (1988)	TFEテフロンチューブを ガラス管の中につっこむ 充填剤: 3% SP-2100 on Chromsorb G AW-DMCS 3% OV-101 on Chromsorb G AW-DMCS	
³⁸⁾ Balls (1987)	シラン処理を施したガラス管に シラン処理を施したグラスウール Half Packed Column	毎日シラン処理をする
³⁶⁾ Valkirsら (1987)	ガラス管 充填剤: 3% OV-1 on Chromsorb W HP	
²⁰⁾ Stallardら (1989)	シラン処理をしたバイレックスU字管 充填剤: 3% OV-1 on Chromsorb W HP	・ヘリウムの流量を 上げる(70mL/min.)と、 カラムの劣化が著しい ・分析毎に、空焼きが 必要
渡辺(本研究)	シラン処理をしたバイレックスW字管 充填剤: 3% OV-1 on Chromsorb W AW-DMCS	・分析毎に空焼きを 行うことで、100検体 以上の分析が可能

(3) シラン処理を施したW字管の使用

本研究では当初、トラップ/カラムとしてシラン処理を施していないU字管に充填剤を詰めて試していたが、一向に安定したピークが得られなかった。観察により、U字管内の液体窒素の液面レベル付近に凝縮した水分が加熱時に充填剤に接触し、「染み込む」現象が確認され、これが充填剤を著しく活性化しているものと考えられた。この現象を回避するため、U字管の前半の部分を空洞にし、後半の部分に充填剤を詰める‘half packed column’としてみたところ、安定したピークが得られるようになった。さらに、充填剤が崩れ落ちるのをなくするためW字管とし、ガラス管の表面をシラン処理することによって、100サンプル以上の連続分析が可能になった。

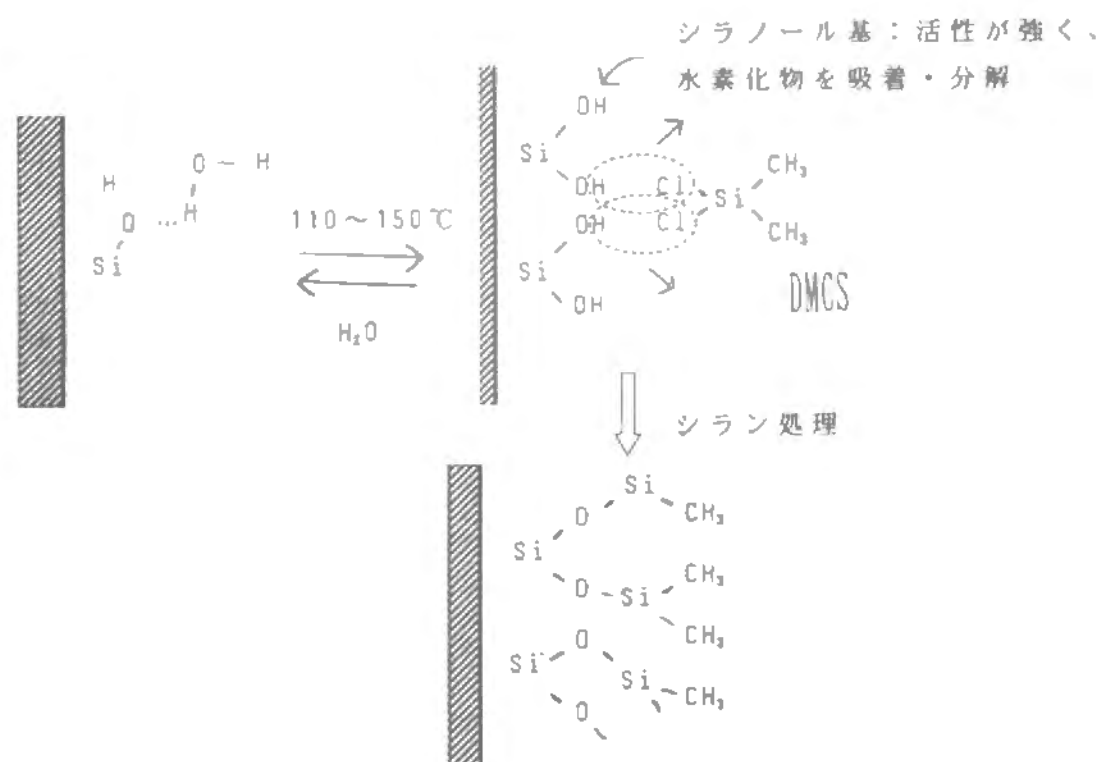
シラン処理の手順及びその時のガラス表面で起こる反応の模式図を図2-9に示す。まずガラス表面に付着している油分、塩分を皆無にするため、フッ酸で処理を行う。次に、ガラス表面の付着水を取り除くために250℃で焼く。その後、暖かい間にトルエンに溶かしたジメチルジクロルシランを管内に満たし、1時間程度室温で放置する。トルエンを流しだし、メタノールでよく洗浄した後、100℃で1時間乾燥させる。シラン処理の反応はこれで完了であるが、さらにガラス管内壁を洗剤で洗浄したり、ガーゼで汚れを拭き取る必要があった。さらに、充填剤を詰める前にヘリウムガスを流しながら空焼きを行う。シラン処理をした石英ウールを栓にして充填剤を詰めた後は、いわゆるエージング(ヘリウムガスを流しながらの空焼き)は行わず、標準物質を含んだサンプルで10回ほど分析を行い、ピークが安定していることを確認して、実試料を分析に供した。

(4) トラップ/カラムの水分の維持

W字管にしても、トラップ/カラムには一定量の水分が侵入する。従って充填相は常にわずかに湿った状態であり、これはトラップ/カラムを解体するとき充填相が固まっていることで確認できた。このわずかに湿った状態の維持が、安定した分析を続ける条件でもある。というのは、すべてのピークが終了してからすぐにトラップ/カラムを冷却して次の分析を行うようにすると、3回目以降には著しくピークが小さくなる。反対に、分析終了後に長時間(10分以上)空焼きを行ってから分析を行っても同様であった。TBT水素化物のピークが終了してから3~4分程度空焼きを行うと安定した連続分析ができた。この空焼き温度(ニクロム線にかける電圧)と時間を、分析毎に正確に調節するためにも、プログラム電源によるニクロム線の加熱は不可欠であった。

(5) トラップ/カラムの交換

トラップ/カラムの交換の目安は、管内に観察される塩分の付着の様子と、標準物質を分析したときの同じ量のTETとTBTの面積比から判断した。同量(たとえば10ng)のTETとTBTの面積比は、トラップ/カラムが新しい状態では1:0.75程度であるが、劣化が進むとTBTの面積が相対的に小さくなる。面積比が、1:0.65程度になったとき(おおむね、100~200サンプルの分析の後)にトラップ/カラムを更新した。



シリラン処理

- W字管の内壁を洗剤およびフッ酸（約10%）でよく洗う。
- ↓
- 200℃以上で1～2時間乾燥。
- ↓
- シリラン処理剤を管に満たし、室温で放置（1～2時間）。
シリラン処理剤 DMCS(dimethyldichlorosilane)
をトルエンに2%の割合で混合したもの。
- ↓
- 処理剤を捨てて、メチルアルコールでよく流す。
- ↓
- 200℃で30分～1時間乾燥
- ↓
- 洗剤で内壁をよく洗い、べたつかなくなるまで
ガーゼ等でよくふきとる。
- ↓
- ヘリウムガスを流しながら、空焼きを行う。

図2-9 シラン処理の手順とガラス表面で起こる反応

2-3 まとめ

2章ではガスクロマトグラフによる有機スズの分析法の概説と、水素化－パージ／トラップー原子吸光法の確立過程で検討した各パラメータについて述べた。

有機スズのガスクロマトグラフでの分析は、有機溶媒への抽出、誘導体の生成、有機スズ用フィルター付きのGC-FPDでの定量の各段階に分かれる。有機溶媒への抽出は、錯体を形成させるトリボロンを添加することで、水養成の高い有機スズも抽出することができる。GC分析のためには、誘導体の生成が不可欠で、水素化、及びアルキル化の両方が考えられたが、現在はアルキル化が主流となりつつある。FPDでの検出は、波長610nmのみを通す有機スズ用フィルターの開発によって、高選択性を得ることができた（2-1）。

水素化－パージ／トラップー原子吸光法は、水試料中の有機スズを揮発性の水素化物に転換して、一度、液体窒素浴に浸したカラムにトラップしてから、これを加温し、沸点差に従って化学種毎に分離し、石英炉水素フレイムを用いた原子吸光法で定量する方法である。本研究では、DBT、TBTのルーチン分析を行うために、この装置を製作した。有機スズ水素化物の不安定さ故、安定した分析を行うために、特に、トラップ／カラムについて詳細な検討を要した。本法の確立により、100ngSn/Lレベルの分析が、約15分でできるようになった。迅速なので、未知試料の分析に当たっては、試行錯誤による条件の検討も容易である（2-2）。

文献

- 1) 服部幸和・山本仁史・永井寛治・野中和代・橋本浩一・中村智・中本雅雄・安念清・坂本重治・白石寛明・森田昌敏 (1991) "ガスクロマトグラフィーによる排水中のトリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の定量", 分析化学, Vol. 40, 25-31.
- 2) 三島昌夫・丸山武紀・小田山正剛・村上千秋・熊谷昌士・住吉雅己・旭武・野塚雄・田中良知・小川晃・松月典昭・南保隆・高橋正紀・伊藤一夫 (1984) "黒鉛炉原子吸光法による魚類中の微量ビス (トリブチルスズ) オキシドの定量", 分析化学, Vol. 33, T57-T60.
- 3) 高橋一暢 (1991) "海水中の微量ジブチルスズおよびトリブチルスズ化合物の定とその港湾海水中における濃度分布", 日本化学会誌, 1991, 367-374.
- 4) Adelman, D., Hinga, K. R. and Pilson, M. E. (1990) "Biogeochemistry of butyltin in an enclosed marine ecosystem", Environ. Sci. Technol., Vol. 24, 1027-1232.
- 5) 藤田賢三 (1992) "有機化学物質の分析方法確立の手順について", 環境と測定技術, Vol. 19 (7), 48-56.
- 6) Maguire, R. J., Chau, Y. K., Bengert, G. A., Hale, E. J., Wong, P. T. S. and Kramar, O. (1982) "Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers", Environ. Sci. Technol., Vol. 16, 698-702.
- 7) Harino, H., Fukushima, M. and Tanaka, M. (1992) "Simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in the aquatic environment by gas chromatography", Anal. Chim. Acta, Vol. 264, 91-96.
- 8) Matthias, C. L., Bellama, J. M., Olson, G. J. and Brinckman, F. E. (1989) "Determination of di- and tributyltin in sediment and microbial biofilms using acidified methanol extraction and gas chromatography with flame photometric detection", Int. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 35, 61-68.
- 9) Coony, J. J., Kronick, A. T., Olson, G. J., Blair, W. R. and Brinckman, F. E. (1988) "A modified method for quantifying methyl and butyltins in estuarine sediments", Chemosphere, Vol. 17, 1795-1802.
- 10) Shcebek, L. and Andreae, M. O. (1991) "Methyl and butyltin Compounds in water and sediments of the Rhine River", Environ. Sci. Technol., Vol. 25, 871-878.
- 11) Wade, T. L., Garcia-Romero, B. and Brooks, J. M. (1988) "Tributyltin contamination in bivalves from United States coastal estaries", Environ. Sci. Technol., Vol. 22, 1488-1493.
- 12) Fent, K. and Mueller, M. D. (1991) "Occurrence of organotins in municipal waste water and sewage sludge and behavior in a treatment plant", Environ. Sci. Technol., Vol. 25, 489-493.
- 13) 竹内正博 (1989) "電子捕獲検出ガスクロマトグラフィーによるトリブチルスズ及びジブチルスズ化合物の同時分析法と環境汚染調査への応用", 島津科学機械ニュース, Vol. 30, 23-27.
- 14) 高橋一暢・大八木義彦 (1986) "ガスクロマトグラフィーによる海水中及び底質中の微量トリブチルスズ化合物の定量", 分析化学, Vol. 36, 133-137.
- 15) 竹内正博・水石和子・山野辺秀夫・渡辺四男也・道口正雄 (1989) "臭化水素酸処理カラムを用いるガスクロマトグラフィーによる魚介類試料中のトリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の定量", 分析化学, Vol. 38, 522-528.
- 16) 大沢敬子・吉村吉博・内山一美・大本理恵子・今江一男 (1988) "ガスクロマトグラフィーによる海産物中のトリブチルスズ化合物及びジブチルスズ化合物の同時定量", 分析化学, Vol. 37, 471-475.
- 17) Matthias, C. L., Bellema, J. M., Olson, G. J. and Brinckman, F. E. (1986) "Comprehensive method for determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace level using simultaneous hydridization/extraction with gas chromatography-flame photometric detection", Environ. Sci. Technol., Vol. 20, 609-615.
- 18) Tsuda, T., Nakanishi, H., Morita, T. and Takebayashi, J. (1986) "Simultaneous gas chromatographic detection of dibutyltin and tributyltin compounds in biological and sediment samples", J. Assoc. Off. Anal. Chem., Vol. 69, 981-984.
- 19) Sasaki, K., Suzuki, T. and Saito, Y. (1988) "Determination of tri-n-butyltin and di-n-butyltin compounds in yellowtails", Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 41, 888-893.
- 20) Stallard, M. O., Cola, S. Y. and Dooly, C. A. (1989) "Optimization of butyltin measurements for seawater, tissue, and marine sediment samples", Applied Organometal. Chem., Vol. 3, 105-113.
- 21) Mueller, M. D., Renberg, L. and Rippen, G. (1989) "Tributyltin in the environment - sources, fate and determination. An assessment of present status and research needs", Chemosphere, Vol. 18, 2015-2042.
- 22) 高橋一暢 (1990) "ガスクロマトグラフィーによる船底防汚塗料から海水中に溶出するジブチルスズおよびトリブチルスズ化合物の定量", 日本化学会誌, 1990, 380-384.
- 23) 大平修二・松井寿夫 (1989) "キャピラリーガスクロマトグラフィーによる生体試料中トリブチルスズ化合物とその他医害物であるジ・モノブチルスズ化合物の同時定量", 産業医学, vol. 31, 150-155.
- 24) Tsuda, T., Nakanishi, H., Aoki, S. and Takkebayahsi, J. (1987) "Determination of butyltin and phenyltin compounds in biological and sediment samples by electron-capture gas chromatography", J. Chromatogr., Vol. 387, 361-370.
- 25) 日本環境協会 (1988) "トリブチルスズ化合物の生体影響評価試験に関する調査研究"
- 26) Mueller, M. D. (1987) "Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection", Anal. Chem., Vol. 59, 617-623.
- 27) Chau, Y. K., Wong, P. T. S. and Goulden, P. D. (1976) "Gas Chromatography-atomic absorption spectrometry for the determination of tetraalkyllead compounds", Anal. Chim. Acta, Vol. 85, 421-424.
- 28) Maguire, R. J. and Tkacz, R. J. (1983) "Analysis of butyltin compounds by gas chromatography. Comparison of flame photometric and atomic absorption spectrometry detectors", J. Chromatogr., Vol. 268, 99-101.
- 29) Chau, Y. K. (1986) "Occurrence and speciation of organometallic compounds in freshwater systems", Sci. Total Environ., Vol. 49, 305-323.
- 30) 森田昌敏・白石寛明・柴田康行 (1991) "有機スズ化合物の高感度分析法の開発と、それを用いての汚染実態の解明", 「人間環境系」研究報告集 G031-N12-02, 有機金属化合物の環境影響評価と制御研究報告書, 13-20.
- 31) Andreae, M. O. (1977) "Determination of arsenic species in natural waters", Anal. Chem., Vol. 49, 820-823.
- 32) Braman, R. S., Johnson, D. L., Foreback, C. C., Ammons, J. M. and Bricker, L. (1977) "Separation and determination of nanogram amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds", Anal. Chem., Vol. 49, 621-625.
- 33) Donard, O. F. X., Rapsomanikis, S. and Weber, J. H. (1986) "Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry by using electrothermal quartz furnace after hydride generation", Anal. Chem., Vol. 58, 772-777.

- 34) Chamsaz, M., Khasawneh, I. M. and Winefordner, J. D. (1988) "Speciation and determination of tin(IV) and organotin compounds in sea-water by hydride generation - atomic - absorption spectrometry with an electrically heated long absorption cell", *Talanta*, Vol. 35, 519-523.
- 35) 中原武利 (1982) "水素化物発生法を用いる原子スペクトル分析, ぶんせき, 1982, 904-912.
- 36) Valkirs, A. O., Seligman, P. F., Stang, P. M., Homer, V., Lieberman, S.H., Vafa, G. and Dooly, C. A. (1986) "Measurement of butyltin compounds in San Diego Bay", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 17, 319-324.
- 37) Randall, L., Donard, O.F.X. and Weber, J. H. (1986) "Speciation of n-butyltin compounds by atomic absorption spectrometry with an electrothermal quartz furnace after hydride generation", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 184, 197-203.
- 38) Balls, P. W. (1987) "Atomic absorption spectrometric/hydride generation determination of tributyltin and dibutyltin in sea water at nanogram per litre level", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 197, 309-313.
- 39) Hodge, V. F., Seidel, S. L. and Goldberg, E. D. (1979) "Determination of tin(IV) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macro algae by atomic absorption spectrometry", *Anal. Chem.*, Vol. 51, 1256-1259.
- 40) Comprehensive organometallic chemistry (1982): Wilkinson, G. (ex. ed.) Pergamon Press, ISBN 0-08-025269-9
- 41) Encyclopedia of chemical technology 3rd ed., Vol. 23 (1983): Grayson, M. (ex. ed.), John Wiley and Sons

3章 TBTの環境中での分解

はじめに

環境中に放出された化学物質は、生物、光、熱、酸化等の作用により、元の物質よりも低分子化する形態変化（以降これを分解と呼ぶ）を受ける。ほとんどすべての化学物質でこのことが当てはまり、分解は環境中での残留性の指標になる。

船底塗料に使用されるTBTの場合、水系環境からの消失に寄与するものと考えられる過程は、水中での分解と底質中での分解、そして揮散による大気への移行であろう。本章では、これらの過程を実験的に確認し、速度定数を求めることを行った。

環境をシミュレートした実験を行うに先立ち、当該化学物質の物理・化学的性質を整理しておくことが必要である。まず、有機スズの物理・化学的性質についてレビューを行った（3-1）。

TBTは光によって分解を受けることが指摘されているものの、その程度についてはさまざまな情報が交錯している。これは分解に寄与する光の波長領域が硬質ガラスでカットされる紫外線域であることや、TBTの単体や有機溶媒に溶解した状態は、水中に溶解している状態とは光に対する感受性が異なる為と考えられた。そのため環境中での光分解性を調べる目的で、3種類の光源（低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ及び太陽光線）を用い、天然水を含む数種類のマトリックス水でのTBTの分解の様子を調べた（3-2）。

TBTの水中での生物分解は、最も寄与の大きい分解シンクと考えられている。一方、環境中でTBTを最も多く保持しているコンパートメントは底質である。従って、TBTの環境での残留性を議論するためには、双方のコンパートメントでの分解を評価する必要がある。水中での生物分解については、半減期10日程度で比較的速く分解するとされるデータが多く目立つ。しかし、生物分解は環境での生物相の状況によってかなり影響を受ける。ここでは水中での生物分解について馴致による影響、季節による変動、さらに生物の粒径分画による影響を調べた（3-3）。

底質中でのTBTの分解は、最も分解が遅いものと考えられる。嫌気状態での分解を、現場の底質土を用いて調べた（3-4）。

TBTの揮散による水系環境からの消失は、TBTの蒸気圧が小さいことから、一般的には否定あるいは無視されている。しかし、水中での生物分解の実験での対照実験でもTBTが減少することから、揮散による消失が予測された。特にろ過を行ったサンプルや冬期のサンプルの半減期を算出する際には、有意に影響する程度である。揮散の速度は、蒸気圧のみならず溶解度との比で検討されなければならない。さらにTBTの場合、水中では共存イオンの影響でTBT以外の様々な形態をとり得ることも加味される必要がある。これらの要因を考慮しながら、TBTの水中からの揮散の可能性について定量的な考察を加えた（3-5）。

3-1 有機スズの物理・化学的性質

3-1-1 融点・沸点

有機スズは工業的に利用されており、沸点、融点等の物性値に関しては知見が蓄積されている。表3-1に、メチルからフェニルの有機基をもつ1価から4価の有機スズの融点、沸点、蒸気圧を示す^{1,2)}。1価から3価の有機スズの有機基以外の基についてはハロゲン及び水素が結合している化合物の物性をピックアップしている。一般に、アルキル基の分子量が小さく、またアルキル置換基の数が少ないものの方が沸点、融点共に低い。また、アルキル置換基の数が少ないものは化学的に不安定であるため、気化する前に熱分解を起こすものもある。また水素化合物はハロゲン化合物に比べ著しく気化しやすく、また不安定である。

3-1-2 水に対する溶解度

有機スズの水に対する溶解度は、一般にアルキル基の分子量が小さく、また置換基の数が少ない方が高い。トリ体、ジ体有機スズの溶解度³⁾を表3-2に示す。メチル、エチル、プロピルの順に溶解度が小さくなる。また、ジ体よりもトリ体の方が溶解度が小さい。蒸留水と海水では溶解度が異なる。TBTの海水に対する溶解度の目安値は、概ね10mgSn/Lであろう。4価の有機スズは無極性なので水には溶けない。トリフェニルスズがTBTよりも水溶解性が低いと考えられるが、それでもmgSn/L以上の溶解度を持つ。

天然水への溶解度は、蒸留水へのそれを単純に当てはめることができない。溶解度はpHのみならず種々の共存物質に影響を受ける。特に端的にそのことを表すと考えられる例が、TBTについて測定された種々の緩衝液中での水溶解度⁴⁾の変化である(表3-3)。

表3-3 各pHにおけるTBTの水溶解度⁴⁾

pH	緩衝液	溶解度 (mgSn/L)
2.0	塩酸グリシン	60±3
2.4	塩酸グリシン	37±1
2.6	塩酸グリシン	30±2
2.8	塩酸グリシン	22±2
3.0	formate	12±2
4.0	酢酸	10±1
5.0	酢酸	7±1
5.6	酢酸	5±2
6.0	リン酸	0.75±0.5
6.6	リン酸	0.75±0.5
7.0	リン酸	4±1
7.6	リン酸	1±0.5
7.8	リン酸	1.5±0.5
8.1	Tris-塩酸	31±1
9.2	Tris-塩酸	29±2
10.0	glycinate	18±6
10.8	carbonate	14±1

表3-1 有機スズの融点と蒸気圧

		R ₃ SnX ₃		R ₂ SnX ₂		R ₃ SnX		R ₄ Sn	
R	X	m. p.	b. p.	m. p.	b. p.	m. p.	b. p.	m. p.	b. p.
Me	F Cl H	321-327 45-46*	0-1.4/760	>300 107-108*	185-190* 35/760	375(dec) 37-38*	154-156/760* 59/760	-54*	77(78*)
Et	F Cl H	260-272	86/12	310-320 84		302	210/760 39/12		63-65/12
Pr	F Cl H	296-299	98-99/12	262-270 81		275	98-104/4 76-78/12		
Bu	F Cl H	337-338	93/10 (102-103/12*) 98-100/760	156-157 41-42* (40-41)	140-143/9.8* 70/12	248-252 (218-219(dec)*) (TBT): <-45)	152-156/14* (TBT): 182/2 210-214/9.8*) 76-81/0.7	-97*	145/10 (127/9.8*)

注1: 単位は融点では℃、沸点では℃/mmHgである。kPaで表示されていたものはmmHgに換算しなおした。

注2: 引文文献 印なし: COMPREHENSIVE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY (Pergamon Press 1982)

* : ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 3rd. Edition Vol. 23 (John Wiley & Sons 1983)

® : 両方に記載されている値が一致している場合を示す。

注3: (dec)は分解すること示す。

注4: R₄SnについてはXの区別はない。

注5: 無機スズの水素化合物スタナン(SnH₄)はm. p. -150℃ b. p. -51.8℃

表3-2 有機スズ化合物の水に対する溶解度

トリ体有機スズ		
Et ₃ SnOH	sea water	~35000
Et ₃ SnOAc	sea water	7500
(Pr ₃ Sn) ₂ O	sea water	50
(i-Pr) ₃ SnCl	sea water	25
TBTf	sea water	4.5, 6
TBTCI	sea water	5.4, 16, 50
	distilled water	17
TBTOAc	sea water	5, 6.4, 16, 50
	distilled water	65, 256
(TBT) ₂ O	sea water	1.4, 3, 8-10
	distilled water	18, 19.5
(TBT) ₂ S	sea water	<1
TBTSO ₃ CH ₃	sea water	~31000
TBTSO ₃ C ₂ H ₅		~29000
TPTf	sea water	1.2
TPTCI	sea water	<1, 5.2
TPTOH	sea water	<1, 1.2
TPTOAc	sea water	<1, 2.9
	distilled water	3.3
(TPT) ₂ O	sea water	<1
TPTSO ₃ C ₂ H ₅	distilled water	1000
TPTSO ₃ C ₄ H ₉	sea water	1000
Oct ₃ SnCl	sea water	<1
(cyc-Hex) ₃ SnCl	sea water	<1
ジ体有機スズ		
Me ₂ SnCl ₂	sea water	20000
Bu ₂ SnCl ₂		4, 6-8, 50
	distilled water	92
Bu ₂ Sn(OAc) ₂		6
Bu ₂ Sn(OCO-n-C ₁₁ H ₂₃) ₂	sea water	3
Bu ₂ Sn(OCO-i-C ₈ H ₁₇) ₂	sea water	6
Ph ₂ SnCl ₂	distilled water	50
Oct ₂ CnCl ₂	sea water	<1

単位 : mg/L

略記号 : Me : CH₃, Et : C₂H₅, Pr : C₃H₇, Bu : C₄H₉
Ph : C₆H₅, Hex : C₆H₁₃, Oct : C₈H₁₇

3-1-3 TBTの水中での形態

TBTの溶解度がpHによって変化することはTBTが水中でさまざまな形態をとることを示唆している。NMR等を用いた水中のTBTの観察によって、Laughlinら⁵⁾は海水中でのTBTの反応を以下に示す通りに推定している。



ただし、"TBT"は"(C₄H₉)₃Sn"を表す。

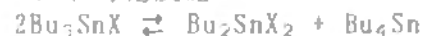
TBTの水中での形態はH₃O⁺（水素イオン濃度；pHのこと）、HOCO⁻（炭酸水素イオン）及び塩化物イオン濃度によって影響される。通常の海水中では、水中のTBTの60%はTBTClの形態である。TBTのOH⁻とCl⁻に対する親和性はOH⁻のほうが10⁶倍ほど大きいと考えられ、海水（Cl⁻濃度：約0.5mol/L、OH⁻濃度：約10⁻⁸mol/L）でやると、TBTClとTBTOHが拮抗する程度である。淡水ではpHに応じてTBTOHとTBTOH⁺のどちらかが大勢を占めることになる。

しかし厳密には天然水中でのTBTの形態は上記の式では完全に記述されない。なぜなら天然水中では、OH⁻、H₂O、Cl⁻、HOCO⁻以外の未知の配位子が作用していることが予想され、さらに上記の式はSn原子が4本の「手」を持つものと仮定してたてたものであるが、立体的に考えると配位数5の方が安定であることも指摘されている³⁾。この文脈で考えると、pHによって変化を示したTBTの水中への溶解度は緩衝溶液のイオンによって影響されていることも予測されよう。

3-1-4 水と油分の間の分配（分配係数）

環境中での化学物質の運命を予測する最も原始的な方法として、水と油分の間の分配現象を元にして環境での分配（水-底質間の分配や生物濃縮係数）を予測する方法がある。水-油分の間の分配現象を測定する標準的な方法として広く用いられているのは、水-オクタノール分配係数（以下、K_{ow}と記す）である。水とオクタノールの混合系で振とうしてそれぞれの相での有機スズの濃度を測定したり、あるいは液体クロマトグラフの保持時間から計算される。ブチルスズ及びフェニルスズについてのK_{ow}の報告例^{5,6,7)}を表3-4に示す。

特にTBTについてはK_{ow}の報告値が幅広く分布している。しかし本来、K_{ow}はばらつきが生じないはずの再現性のよい「室内実験データ」である。この疑問は、蒸留水中でのTBTの形態を詳しく調べたLaughlinら⁵⁾によって解決されている。水とオクタノールの混合系で振とうし、オクタノールにTBTが濃縮されていくに従って、TBTが不均化反応：



を起こし、水溶性のDBTが水側に移るため、K_{ow}が実際よりも小さく見積もられていたのである。この効果を排して報告したTBTのK_{ow}は、蒸留水に対して7000、塩分濃度2.5%の海水に対して5500((mol/L-octanol)/(mol/L-water))であった。

しかしTBTのK_{ow}の値がわかったとしても、残念なことにK_{ow}の値から推定される環境運命に関連するパラメータの値は実測値とはかけ離れていた。K_{ow}から推定できるパラメータとして、生物濃縮係数(BCF)⁸⁾と水に対する溶解度(WS)⁹⁾が上げられる。特に有機塩素化合物を対象として、これらのパラメータの値は表3-5に示す式で推定することができる。

表3-4 プチルスズとフェニルスズの
水-オクタノール分配係数 (K_{ow}) (5,6,7)

化合物	K_{ow}	条件	分析
MBTCI ₃	$10^{1.09 \pm 0.01}$	蒸留水：オクタノール = 1:1	水素化-GC/ECD
	$10^{2.2 \pm 0.05}$	蒸留水：オクタノール = 10:1	水素化-GC/ECD
DBTCI ₂	$10^{0.05 \pm 0.01}$	蒸留水：オクタノール = 1:1	水素化-GC/ECD
	$10^{1.0 \pm 0.02}$	蒸留水：オクタノール = 10:1	水素化-GC/ECD
TBTO	$10^{2.2 \pm 0.03}$	蒸留水：オクタノール = 1:1	水素化-GC/ECD
	$10^{3.7 \pm 0.01}$	蒸留水：オクタノール = 10:1	水素化-GC/ECD
	200	蒸留水	黒鉛炉原子吸光で全スズ測定
	2185	4mLオクタノール+240mL水	
	1550	蒸留水 pH 6.0	ベンチル化-GC/FPD
	5500	塩分濃度2.5%	[C ¹⁴]TBTO NMR
	7000	蒸留水	[C ¹⁴]TBTO NMR
TBTf	1400	蒸留水	酸化後、スズとして比色
TBTCI	1300	5mLオクタノール+490mL水	原子吸光で全スズ測定
MPTCI ₃	$10^{1.7 \pm 0.005}$	蒸留水：オクタノール = 1:1	水素化-GC/ECD
	$10^{0.22 \pm 0.008}$	蒸留水：オクタノール = 10:1	水素化-GC/ECD
DPTCI ₂	$10^{1.43 \pm 0.041}$	蒸留水：オクタノール = 1:1	水素化-GC/ECD
	$10^{0.11 \pm 0.010}$	蒸留水：オクタノール = 10:1	水素化-GC/ECD
TPTCI	$10^{2.11 \pm 0.005}$	蒸留水：オクタノール = 1:1	水素化-GC/ECD
	$10^{2.02 \pm 0.042}$	蒸留水：オクタノール = 10:1	水素化-GC/ECD

しかし表3-5で示すように、 K_{ow} から予測される生物濃縮係数は実測値よりも小さくなり、水溶解度は実測値より大きくなる。すなわち、 K_{ow} で評価されるTBTの疎水性（一般に疎水性が大きいほど、生物濃縮係数が大きくなり、溶解度が小さくなる）は、実際よりも過小評価されていることになる。

このことは、TBTが水中においてイオン性を示す一面をもつことに起因している。 K_{ow} の表3-5に示す適用式は非極性あるいは極性の弱い有機塩素化合物を対象としているものなので、イオン性を示す物質については当てはまらない事例と理解することができよう。

表3-5 K_{ow} から予測される種々のパラメータと実測値

	K_{ow} との関係式	K_{ow} から予測される値	実測値
生物濃縮係数 (BCF)	$K_{BCF} = 0.048K_{ow}$	300~400	10000以上
水溶解度 (WS)	$\log(K_{ow})$ $= -0.862\log(WS) + 0.710$ WS: (mol/L)	30mgSn/L	数mgSn/L

3-2 TBTの光分解

3-2-1 背景

有機スズの光分解性に関してはさまざまな知見が共存し、混乱している。1986年のCardwellら¹⁰⁾の総説によれば、光分解の半減期は1日から100日以上と報告があるとされている。単に光分解と言っても光源の種類（波長、強度）や溶媒の種類で条件は大きく変化する。

TBTのSn-C結合の結合エネルギーは210kJ/molである³⁾。一方、光の持つエネルギーは波長が短いほど強く、たとえば波長400nmで300kJ/mol、波長300nmで530kJ/molのエネルギーを持っている。この結合エネルギーと光のエネルギーを単純に比較すると、TBTがこれら紫外線領域の光を吸収すれば、太陽光での光分解性は十分に可能性のある過程であることが予測される。しかし水中での光分解反応は、光のエネルギーによって直接結合が引き裂かれるというよりは、溶媒の影響等で起こる間接的な光分解の方が優勢であることがしばしば起こる¹¹⁾。従って、環境中の光分解の可能性を調べるには、実際に天然水を用いての実験をする必要がある。

Maguireら⁴⁾は太陽光と人工光源を用いてブチルスズの光分解性を詳しく調べている。水あるいは10%アセトニトリル水溶液（一部の試験で光増感剤として15mg/lのフルボ酸を共存）に溶解した有機スズを石英セルの中に入れ、中心波長300nmあるいは350nmの水銀ランプを照射した。その結果、人工光源を用いたTBTの光分解の半減期は0.6日（光増感剤共存下で波長300nmの光を照射）～18日以上（光増感剤が存在しない状態で波長350nmの光を照射）であった。さらに、環境中での光分解性をシミュレートする目的で、蒸留水及び天然淡水を遠沈管（硬質ガラス製と考えられる）に入れ、太陽光線を照射した。この結果、蒸留水と天然淡水で差は認められず、光分解による半減期89日以上との結果を得た。

高橋ら¹²⁾は海水に溶解したTBTをメスフラスコ（硬質ガラス）に入れ、中心波長366nmの高圧水銀ランプで照射した（照射強度8.7mW/cm²）。その結果を図3-1に示す。最初の2日間で30%のTBTが分解し、その後わずかながら分解する。

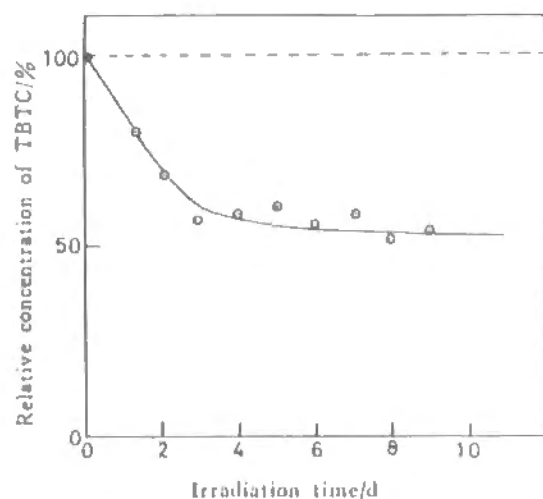


Fig.6 Relationship between relative concentration of TBT and irradiation time

図3-1 メスフラスコ中の海水に溶解したTBTの光分解
（高圧水銀ランプによる照射）¹²⁾

長田ら¹⁾は、TBTを使用した船底塗料を塗布している船舶の喫水付近に生物の付着が観察されることから、塗膜中に存在しているTBTが日光の照射によってDBTに変化していることを予測し、塗膜の分析を行った結果、塗膜中に多くのDBTが検出された。

ところが、Seligmanら¹⁴⁾及びLeeら¹⁵⁾はTBTは太陽光では容易に分解しないことを主張している。彼らはポリカーボネイト（波長350nm以下の光を吸収する）の容器に入れた海水に高濃度のTBT(744μg/L)を入れ、これを海水中に設置して実験を行った。144日間の実験でTBTの濃度に変化はなかった。Leeらは生物によるTBTの分解を調べる中で、滅菌した海水を太陽光で照射しても、6日間濃度の変化は見られなかったとしている。

水中でのTBTの光分解の実験の結果がこれほどにばらつくのは、実験条件が実環境を正確にシミュレートしていないことに起因している。たとえば、照射光の波長は太陽光のそれに近くなるべきである。図3-2¹⁶⁾に地球に到達する太陽光線の波長分布を示す。地表面に到達する太陽光の最もエネルギーの強い波長は、約290nmである。従って、290nmよりも波長の短い光を照射して分解が起こることを示してもそれは太陽光線で分解することを示していない。しかし、逆に波長350nmの光を照射して分解が起きなくても、太陽光で分解しないことの立証にならない。従って、太陽光での光分解性を調べるための実験条件は波長300nm付近を最短波長領域とする光源を用いるのが理想的である。さらに、照射強度を太陽光のそれに近いものとして設定するのが、環境をシミュレートする実験としては望ましい。

水中での光分解は水中の共存物質によって速度が変わる¹¹⁾。見かけ上、光分解を促進する共存物質は光増感剤(photo-sensitizer)と呼ばれる。特にTBTの光分解

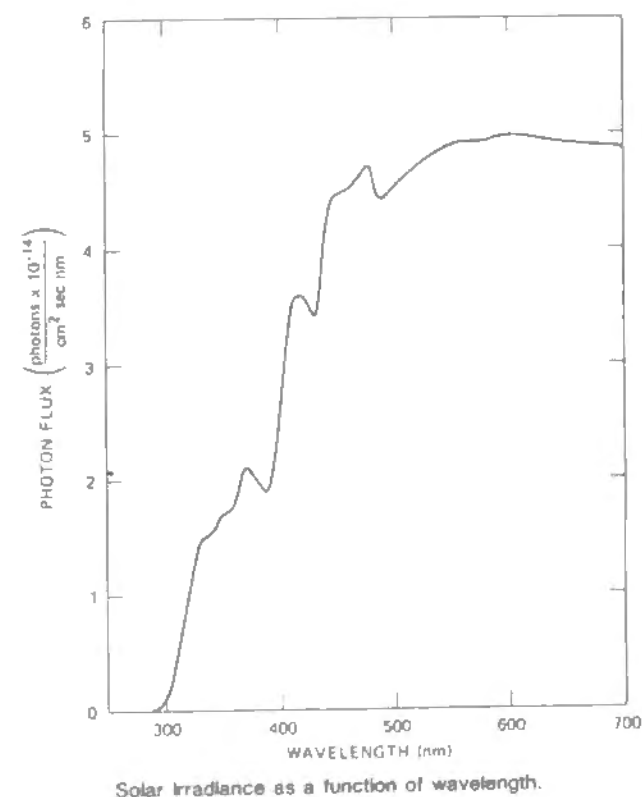


図3-2 地球に到達する太陽光線の波長分布¹⁶⁾

反応に寄与する光増感作用の効果は、Maguireら⁴⁾によって強く印象づけられた。波長350nmの光を照射したときに、増感剤がない状態では半減期が18日以上であったのに対し、光増感剤として15mg/Lのフルボ酸が共存した状態では半減期が6.2日になった。この実験以来、TBTの光分解を論じる際に、増感剤の効果は常に言及されるようになった。TBTの環境水中での光分解を調べるためには、未知の光増感剤が存在する天然水を用いるべきである。少なくとも、蒸留水だけでの実験をもとに環境中での挙動を推定するのは無理がある。

光分解の実験を行う際に、密閉容器に試料を入れて照射することが多い。この場合、容器が特定の波長の光を透過しないことがある。硬質ガラスは、300nmより短い波長の光を透過せず、またポリカーボネイトの容器は360nmより短い波長の光を透過しない。従って、太陽光を照射しても容器に吸収される波長の光の効果は無視される。このことは、TBTの光分解に関する情報が錯綜した原因の一つであろう。また、密閉した容器での実験は空気を遮るので、水面付近で起こる光分解を十分にシミュレートしていない。その点で高橋らの実験結果（図3-1）は興味深い。照射開始後2日間で30%ほどのTBTが分解してから、その後非常にゆっくりと分解しているが、空気を遮った実験であるためにこのようなことが起こった可能性がある。

本研究では、環境水中でのTBTの光分解を調べるために、次のような手法を用いた。照射方法は原則として解放容器の上方に光源を設置することとする。太陽光をシミュレートする光源と、太陽光よりも短波長の光を発生する光源を用い、太陽光での分解の可能性と分解の様式（中間生成物としてのDBTの有無等）を調べる。マトリックスとして蒸留水、天然海水、天然淡水を用いる。さらに、実際に太陽光線で照射する。

3-2-2 実験

1) 光源・装置

10W低圧水銀ランプ（中心波長254nm）と、バイレックスフィルター付きの100W高圧水銀ランプ（中心波長366nm）を用いた。それぞれのランプの波長毎の強度スペクトルと、距離—照射強度の関係を図3-3に示す。照射強度は紫外線強度計UVR-1（株）トプコン製、ランプによって異なる受光ユニット：UVR-25、UVR-36を装着する）を用いて測定した。この紫外線強度計は、中心波長254nm及び366nmの紫外線ランプ（本実験で用いたものと同型）から発する光の強度を測定する装置として、開発されているものである。

低圧水銀ランプは、地表面に到達する太陽光に存在しない短波長の光を発する。従って、低圧水銀ランプでの光分解は正確には太陽光の分解を裏付けることにはならないが、光による分解挙動の把握の為に有用なデータを得られるものと考えられる。高圧水銀ランプでの照射は、太陽光よりもエネルギーの小さい光での分解を確認しようというものである。高圧水銀ランプの中心波長は366nmであるものの、実際には、波長スペクトルから300nm付近のエネルギーの大きい光も発していることがわかる。これをカットする目的で、石英管で作成された高圧水銀ランプに硬質ガラス（バイレックス）円筒管をかぶせて使用した。硬質ガラスの光の透過性を図3-4に示す。波長300nm以下のエネルギーの大きな光は透過しない。フィルターで短波長領域の光がカットされていることは、高圧水銀ランプの照射強度を低圧水銀ランプ用の照射強度計で測定することで確認した。

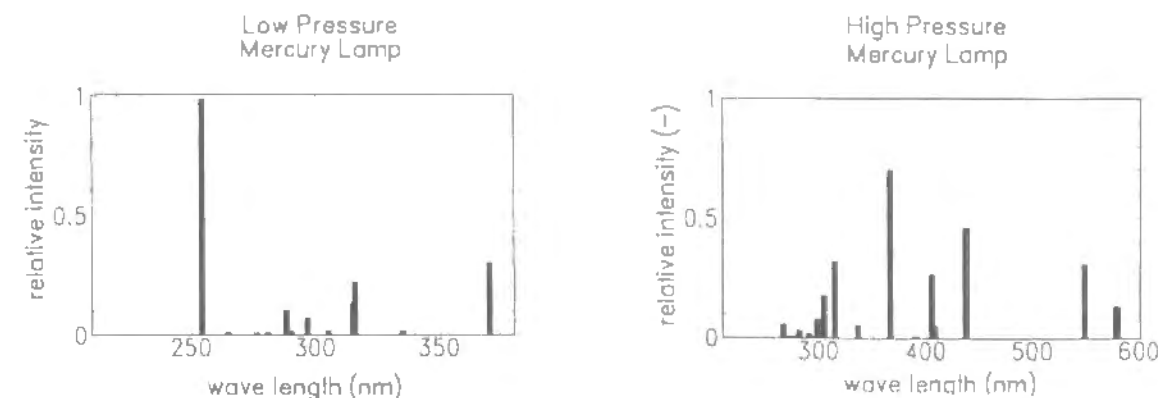
2) 試料

天然淡水：京都大学教育学部の防火水槽より採取した水を、孔径1μmのガラスファイバーろ紙でろ過して用いた。

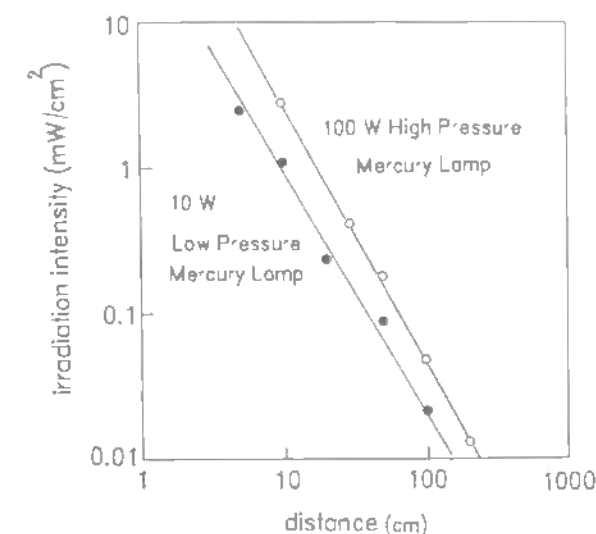
天然海水：三重県鳥羽湾の港湾で採取した海水を同様にろ過して用いた。

TBT標準液：分析用原液（100mgSn/Lエタノール溶液）を使用し、マイクロピペットでマトリックスに添加した。

なお、これら天然水をろ過した場合、光分解の実験期間（数日間のオーダー）では生物分解の寄与は無視できる（3-3参照）。



(a) 低圧水銀ランプの照射スペクトル (b) 高圧水銀ランプの照射スペクトル



(c) 照射強度と距離

図3-3 実験に用いた人工光源の波長スペクトルと、照射強度—距離の関係

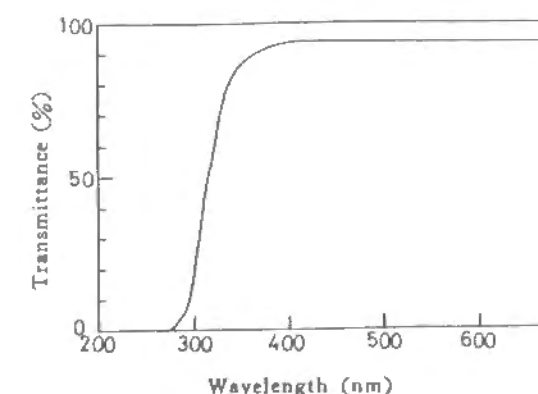


図3-4 硬質ガラスの紫外線の透過／吸収¹²⁾

3) 実験方法

光源は低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ及び太陽光である。マトリックスは蒸留水、天然淡水および天然海水である。また、海水をマトリックスとした場合と比較するために4%の塩化ナトリウム溶液を使用した。コントロール実験として天然海水をマトリックスとして、アルミホイルで覆ったビーカーを照射するビーカーの近くに設置した。

人工光源を照射する実験は光分解実験装置（図3-5、大科工業）の中で行った。天井部に光源（低圧水銀ランプ4本、高圧水銀ランプ4本）を据え付け、500mL容ビーカーに入れた試料を上方から照射する。ランプの熱で水温が上昇するのを防ぐため、循環冷却水の通過する容器内にビーカーを設置して、水温を維持した（29℃以下）。紫外線によって生成するオゾンの影響を最小にするために、光分解実験装置は閉鎖された箱になっており、換気扇で生成するオゾンを排気した。

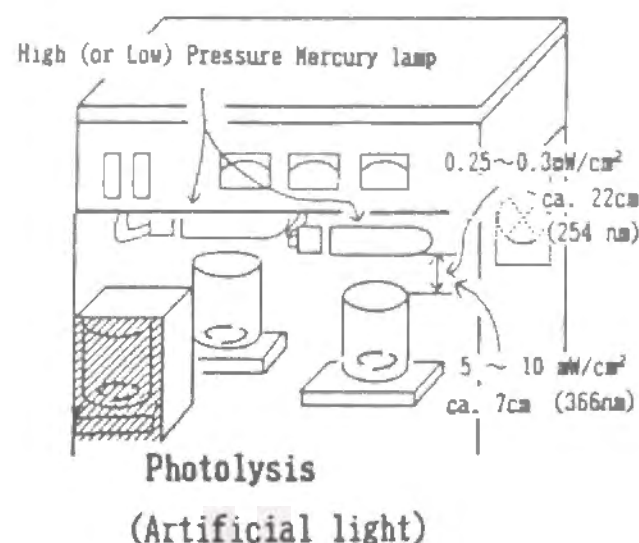


図3-5 光分解実験装置

光源からの照射強度は、低圧水銀ランプでは0.25~0.3mW/cm²（ランプと水面の距離：約22cm）、高圧水銀ランプでは5~10mW/cm²（ランプと水面の距離：約7cm）であった。高圧水銀ランプでの照射強度は、太陽光での照射強度とほぼ同じ程度である。太陽光での照射実験を行った時期に、UVR-36で照射強度を測定したところ、4.4mW/cm²であった。また、福井県で夏至の太陽光を同型の照射強度計を用いて測定すると8mW/cm²となるとされている¹⁷⁾。

太陽光での照射の実験は、1991年の5月に行った。晴天の日に屋上にビーカーを設置し、太陽光を照射した。著しい曇天、雨天及び夜間は試料を冷蔵庫に置いて保存した。冷蔵庫に保存する際には、保存前と保存後に分析試料を採取し、保存中に濃度変化は起きないことを確認した。また、コントロール実験としてアルミホイルに包んだ天然海水マトリックスの試料を用いた。

試料はTBT濃度10μgSn/Lになるように調整し、丁寧に洗浄したビーカーに入れ、マグネチックスターラーで攪はんしながら、上方より照射した。経時的に10mLのサンプルを採取する。この時、蒸発による水量の減少量も観察する。一回の実験でサンプルを採取する回数は8回以内であり、蒸発による損失を含めても初期の液量の50%以上は残るようにした。採取したサンプルは、すぐに1N硝酸を0.1mL加え、分析まで試験管に入れ冷蔵庫で保存した。分析時にはTBTと同時にDBTも定量した。

3-2-3 結果

実験結果を図3-6、3-7、3-8に示す。図3-6は、波長254nmの光を照射した実験、図3-7は波長366nmの光を照射したときの実験、そして図3-8は太陽光を照射したときの実験の結果を、マトリックス毎に示している。ほとんどすべての実験で、時間と共にTBT濃度の減少が見られた。また初期に存在しなかったDBTが、TBTの分解にともない、検出された。

得られたデータを元に、それぞれの条件下でのTBTの光分解の半減期を計算した。ここで、光分解は一次的反応と考える。

$$\frac{d(VC)}{dt} = -rVC \quad (3-5)$$

V:マトリックスの体積(L)

C:水中の有機スズ濃度(mol/L)

r:分解速度定数(1/hour)

t:時間(hour)

rの値についてはt推定により信頼限界90%の範囲で値を求めた(Appendix 1参照)。

蒸発によって水量が減少すると、TBTが濃縮される格好になり、分解しないか遅ければ濃度が上昇する結果になる。図3-8(a)の蒸留水マトリックスを太陽光で照射した実験はその端的な例である。この実験では、時間と共にDBTの濃度が上昇していることから、蒸留水中のTBTが太陽光で分解を受けていることはまちがいないと考えられる。それでも時間と共にTBT濃度が上昇しているのは、液の蒸発によるTBTの濃縮が、TBTの光分解よりも効果が大きい為であろう。

そのため真の分解速度を知るためには、液量の減少速度で分解速度定数の値を補正する必要がある。ここで以下のふたつの仮定をおく。

a)マトリックスの蒸発の際に、溶質であるTBTの揮散による損失は無視できる。

b)液量の減少速度は液量に比例する。すなわち、比液量減少速度：

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = \text{const.} (<0) \quad (3-6)$$

である。

すると、濃度減少と比液量減少速度より、真の分解速度が求められる。

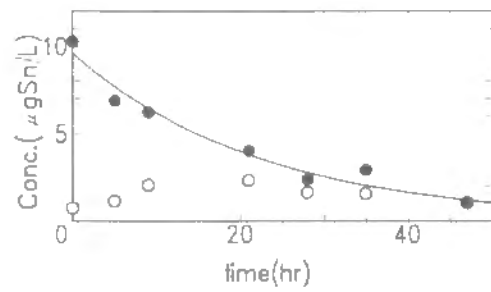
$$r = r_{obs} - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (3-7)$$

ここで、

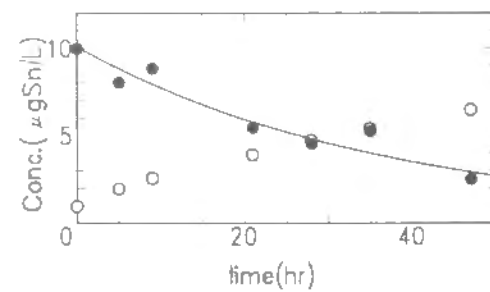
r_{obs} :濃度の減少速度（見かけの分解速度定数）(1/hour)

である。

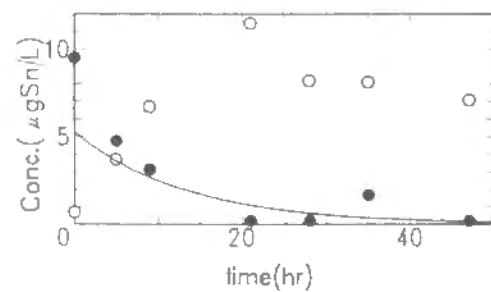
これらの計算に基づいて各実験について計算されたrの値を表3-6に示す。



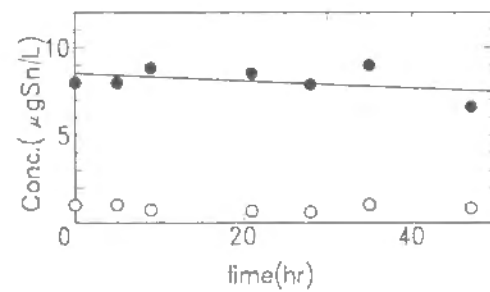
(a) 蒸留水マトリックス



(b) 天然淡水マトリックス



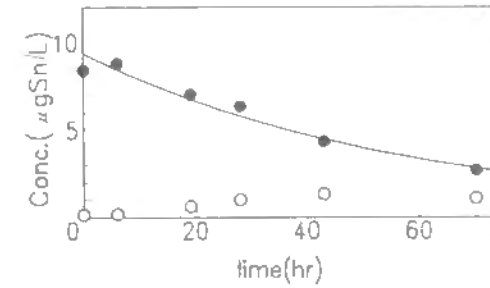
(c) 天然海水マトリックス



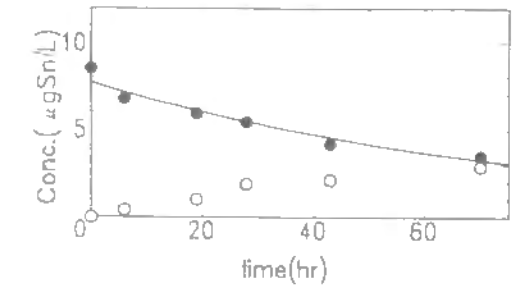
(d) コントロール実験 (天然海水)

Symbol ● : TBT
○ : DBT

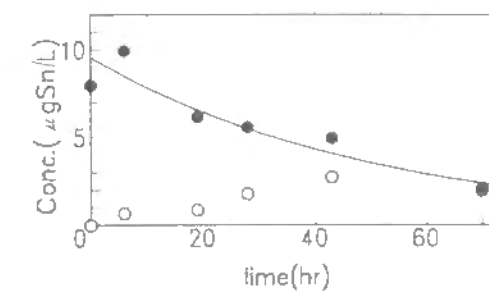
図3-6 水中のTBTの光分解
(低圧水銀ランプ：中心波長254nm, 照射強度0.25~0.3mW/cm²)



(a) 蒸留水マトリックス



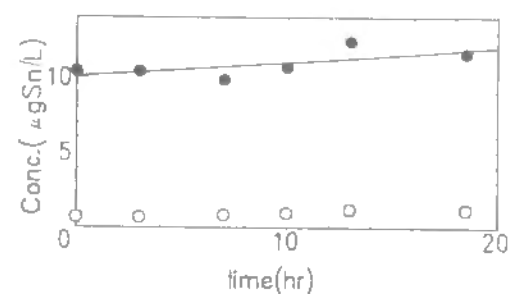
(b) 天然淡水マトリックス



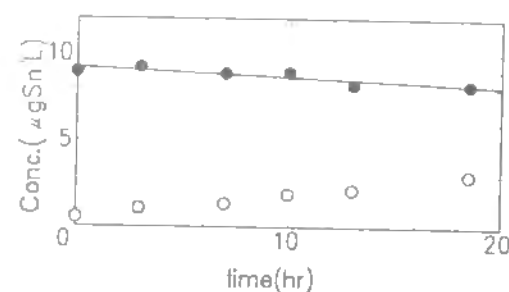
(c) 天然海水マトリックス

Symbol ● : TBT
○ : DBT

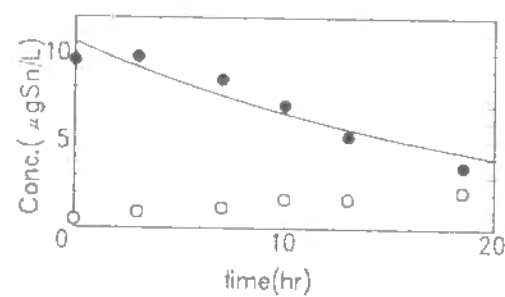
図3-7 水中のTBTの光分解
(高圧水銀ランプ：中心波長366nm, 照射強度5~10mW/cm²)



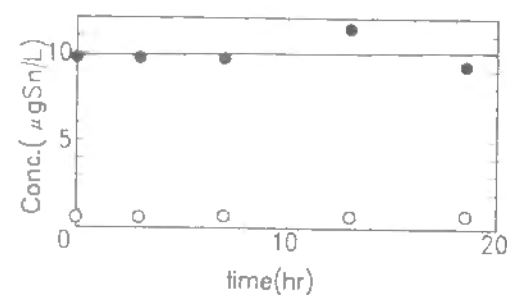
(a) 蒸留水マトリックス



(b) 天然淡水マトリックス



(c) 天然海水マトリックス



(d) コントロール実験 (天然海水)

Symbol ● : TBT
○ : DBT

図3-8 水中のTBTの光分解 (太陽光: 5月上旬)

表3-6 水中のTBTの光分解の半減期

マトリックス	照射光	半減期 (hrs) (補正前の半減期)
蒸留水	低圧水銀	9.2~9.4 ~ 9.6 (9.4~9.7 ~ 9.9 $r^2=0.987$)
	高圧水銀	33.5~34.4~35.4 (38.8~40.1~41.5 $r^2=0.975$)
	太陽光	39.6~54.2~85.9 (水の蒸発によって濃縮 $r^2=0.530$)
海水	低圧水銀	3.6~ 3.8~ 4.0 (3.6~ 3.8~ 4.0 $r^2=0.979$)
	高圧水銀	27.8~30.5~33.8 (31.4~34.8~39.2 $r^2=0.919$)
	太陽光	9.6~10.5~11.6 (12.8~14.4~16.5 $r^2=0.9000$)
	暗所 (低圧水銀)	71.0~129.7~741.7 (100.5~278.8~ ∞ $r^2=0.137$)
	暗所 (太陽光)	60.2~ ∞ ~ ∞ (63.2~ ∞ ~ ∞ $r^2=0.015$)
淡水	低圧水銀	21.9~24.1~26.8 (23.6~26.2~29.4 $r^2=0.909$)
	高圧水銀	43.7~46.2~48.9 (53.3~57.0~61.3 $r^2=0.950$)
	太陽光	26.3~29.3~32.7 (81.3~116.0~203.0 $r^2=0.7111$)
塩化ナトリウム 水溶液	低圧水銀	5.0~ 5.3~ 5.5 (5.1~ 5.3~ 5.5 $r^2=0.971$)

- ・「低圧水銀」は低圧水銀ランプ (中心波長254nm, 照射強度0.25~0.3mW/cm²) のことを指す。
- ・「高圧水銀」は高圧水銀ランプ (中心波長366nm, 照射強度5~10mW/cm²) のことを指す。
- ・「暗所」は実験場所で光源の下にアルミフォイルで覆った状態で設置したもの。

以上の実験の結果は、以下のようにまとめることができる。

- (1) 水中のTBTは中心波長254nm、366nmの人工光源の照射で光分解を受け、半減期3～40時間の範囲で濃度減少が観察された。
- (2) 同一光源下であっても、TBTを溶解するマトリックスによって分解速度に違いがみられる。TBTの分解速度は天然海水が一番速く、その後に蒸留水、天然淡水が続く。
- (3) TBTの分解に伴うDBT濃度の変化は、マトリックスによって特徴がみられた。蒸留水ではDBT濃度が大きく上昇することはなかった。海水ではDBT濃度の上昇がみられ、また実験期間中にDBTの濃度減少が観察された。天然淡水ではDBT濃度の上昇がみられ、実験期間中でのDBTの濃度減少は見られなかった。
- (4) 太陽光の照射実験から、海水ではTBTの濃度減少が観察され、天然淡水と蒸留水では、TBTの濃度に変化は見られなかったが、DBTの生成が観察された。蒸発による水量減少の補正を行うと、天然淡水と蒸留水でのTBTが太陽光で光分解されていることがはっきりわかる。5月の晴天時の、TBTの太陽光のもとでの光分解の半減期は、天然海水：11時間、天然淡水：29時間、蒸留水：54時間である。

これらの結果をふまえ、従来の報告との関係、マトリックスによるTBTの分解性の違いおよびDBTの分解性について以下に論じた。

3-2-4 考察

1) 従来の報告との関係

これらの実験によって、TBTは中心波長254nm及び中心波長366nmの人工光源、さら太陽光で分解を受けることがわかった。分解の半減期は、光の波長とマトリックスによって異なり、10時間以下(254nm:海水)～50時間(366nm:天然淡水)であった。人工光源の照射による実験では明らかな濃度減少が見られ、太陽光の照射実験では濃度減少が明白でなくとも、水量減少の補正とDBTの生成でTBTの分解が確認できた。従来、太陽光によるTBTの光分解性について疑問視する研究例^{4,14,15,18)}が見られたが、これは上方を解放した容器で直接水面を太陽光で照射する実験がなされなかったことも一因であると考えられる。密閉された容器の中にTBT水溶液を入れ、容器で弱められた光を照射する実験(Maguireら⁴⁾の場合は硬質ガラス、Seligmanら¹⁴⁾の場合はポリカーボネイト)では、光による分解が十分に観察されなかったものと考えられる。

本研究でも、追実験として蒸留水に溶解したTBTを三角フラスコにいれ、中心波長366nmの人工光源の弱い光(1.0mW/cm²以下)で照射する実験を行った(図3-9)。その結果、光による有意な分解が起こっていないと見なされた。仮に、この程度

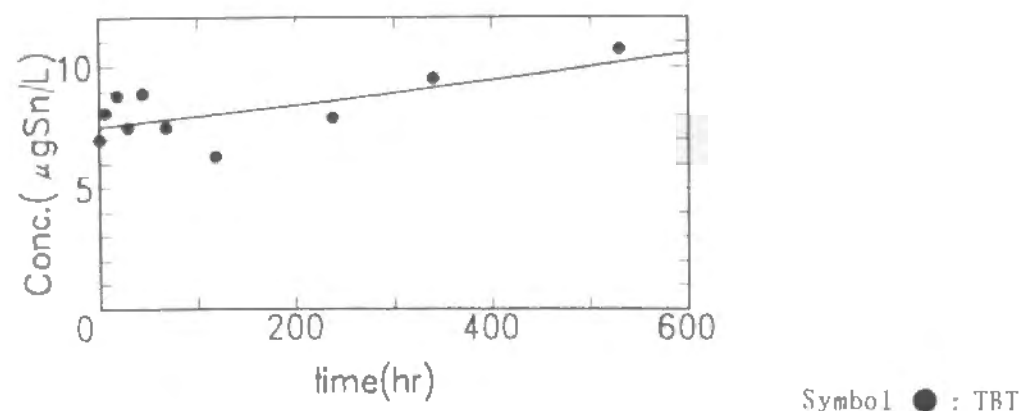


図3-9 弱い光の照射の下での蒸留水中でのTBTの濃度
(高圧水銀ランプ：中心波長366nm、照射強度1.0mW/cm²以下
三角フラスコに入れた試料を側面から照射)

の照射でTBTの光分解が明白に見られるのであれば、分析用の標準溶液の管理にも注意を払わなければならない。何人かの研究者がTBTの光分解を否定的に考える一つの根拠は、メスフラスコに入ったTBTの標準溶液が、蛍光灯の下で安定であるという事実である。しかしこの実験から、波長366nmの弱い(照射強度の小さい)光では蒸留水中のTBTの光分解は容易に認められないが、さらに強い光を照射すると光分解が10時間のタイムスケールで認められることがわかった。

2) マトリックスによる違い

この一連の実験で得られる興味深い事実は、マトリックスによって分解挙動が異なるということである。分解の速度は、人工光源の光を照射した実験では、天然淡水<蒸留水<天然海水の順であった。太陽光での照射実験では、天然淡水と蒸留水の順が逆転しているが、海水での分解が他より速いことは変わらない。水中の化学物質の太陽光による光分解は、共存する物質による光増感作用によって、光分解速度が大きく変化することが知られている¹¹⁾。必ずしも、分解を促進する方向とは限らず、ある場合は分解が抑制される。蒸留水での分解に比して天然淡水での分解が遅いのは、この効果が現れている例である。ただし、ここではその原因物質が何であるかを調べることはできなかった。

海水マトリックスでの分解が淡水、蒸留水よりも著しく速いことは、塩化物イオンの影響によるものと推測された。蒸留水中では、TBTはTBT(OH)₂、TBT(OH)-等の形態であるのに対して、海水中ではTBTは60%がTBTC1の形態である⁵⁾(詳細は3-1)。水中での存在形態がTBTC1であれば、光分解は速く進むかもしれない。このことは、従来からの研究を見渡すことでも、予測されよう。高橋ら¹²⁾の行った実験(海水に溶解したTBTをメスフラスコ入れ、中心波長366nmの人工光源で照射したところ、2日間で濃度が初期の70%になった)と、Maguireら⁴⁾の行った実験(アセトニトリルに溶解したTBTを350nmの人工光源で照射したところ、半減期は18日以上であった)には、半減期に大きな開きがある。両者の大きな相違点は、TBTを溶解したマトリックスが海水とアセトニトリルであることである。

塩化物イオンのこのことを検証するために、塩化ナトリウム溶液(40gNaCl/L)をマトリックスとして、TBTの光分解反応を試みた。中心波長254nmの人工光源で、他の天然水について行った実験と同様に照射した。結果を図3-10に示す。中心波

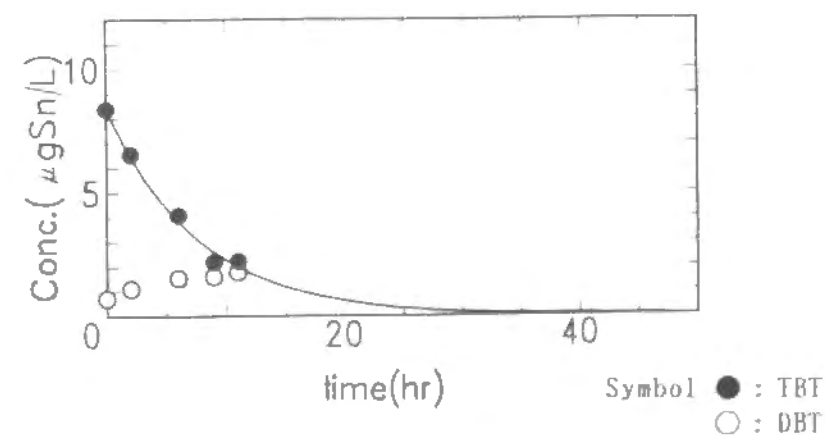


図3-10 塩化ナトリウム水溶液中のTBTの光分解
(低圧水銀ランプ：中心波長254nm、照射強度0.25～0.3mW/cm²)

長254nmの人工光源の照射での半減期は、最初に行った実験では26.2時間(天然淡水)、9.7時間(蒸留水)、3.8時間(天然海水)であったのに対して、塩化ナトリウム溶液では5.3時間と、やはり塩化物イオンを多量に含まないマトリックスよりも速い分解を示した。このことは、TBTの光分解は塩化物イオンの影響で、分解速度が増大することを示しているものと考えられる。

3) DBTの光分解性

TBTの光分解性を調べる際に、同時にDBTについても実験を行った。蒸留水マトリックスに溶解したDBTを密閉容器に入れて、外部から中心波長366nmの人工光源で照射する。結果を図3-11に示し、TBTとの同条件での光分解性と合わせて半減期を表3-7に示す。

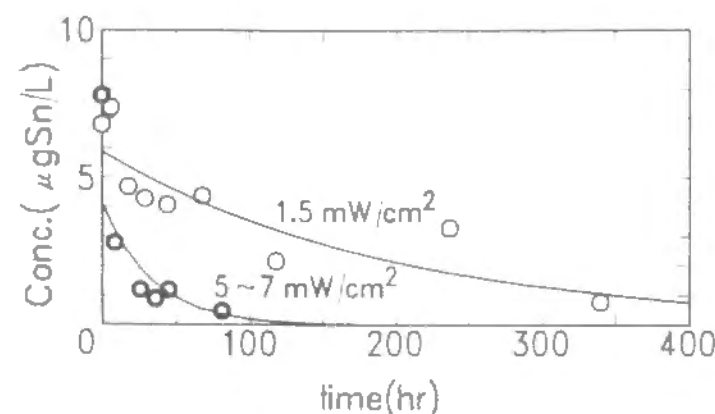


図3-11 蒸留水中のDBTの光分解
(高圧水銀ランプ：中心波長366nm、照射強度1.5および5~7mW/cm²)

表3-7 中心波長366nmの人工光源の照射による密閉容器にいたる蒸留水中でのTBTとDBTの光分解性の比較

条件	物質	半減期
中心波長366nm 照射強度5~7mW/cm²*	DBT	18~32~32時間
	TBT	47~63~94時間
中心波長366nm 照射強度1~2mW/cm²*	DBT	170時間
	TBT	分解は認められない

注：*の実験は三角フラスコに入れたTBT水溶液を側面から照射したものであり、表3-6の実験とは異なる。

この結果より、中心波長366nmの人工光源の照射では、蒸留水中でのDBTはTBTに比べて光分解性が高いことがわかる。しかし、TBTの光分解の実験結果を見渡すと、DBTの濃度の変化は実験によって様々である。天然海水及び天然淡水マトリックスの実験では、DBTの濃度上昇が顕著にみられる一方、蒸留水マトリックスでの実験ではDBTが多く検出されない。天然海水、天然淡水ではTBTは光によってブチル基が段階的にはずれ、蒸留水ではTBTは一気に分解していくように見える。

ここでは、この実験事実をTBTとDBTの分解速度の違いによって説明することを試みる。すなわち、TBTはどの溶媒の中でも段階的に分解を受けるが、生成したDBTの分解速度がマトリックスによって大きく違うために、中間生成物のDBTの濃度上昇が時として顕著に見られるという考え方である。このモデルは、TBTの一次反応的な分解によってDBTが生成し、さらに同時にDBTが一次反応的に分解していくというものである。すなわち、

$$\frac{dC_{TBT}}{dt} = -\Gamma_{TBT}C_{TBT} \quad (3-8)$$

$$\frac{dC_{DBT}}{dt} = \Gamma_{TBT}C_{TBT} - \Gamma_{DBT}C_{DBT} \quad (3-9)$$

ここで

C_{TBT} : TBTの濃度

C_{DBT} : DBTの濃度

Γ_{TBT} : TBTの分解速度定数

Γ_{DBT} : DBTの分解速度定数

t : 時間

である。

TBTの減衰曲線とDBTの上昇-減衰曲線の相対的な関係をみて、DBTの分解速度定数がTBTの分解速度定数の何倍くらいであるかを予測することができる。その目安とするために、DBTの分解速度定数にTBTの分解速度定数の0.1倍~5倍の値を代入して試算した例を図3-12に示す。DBTの初期濃度は0としている。

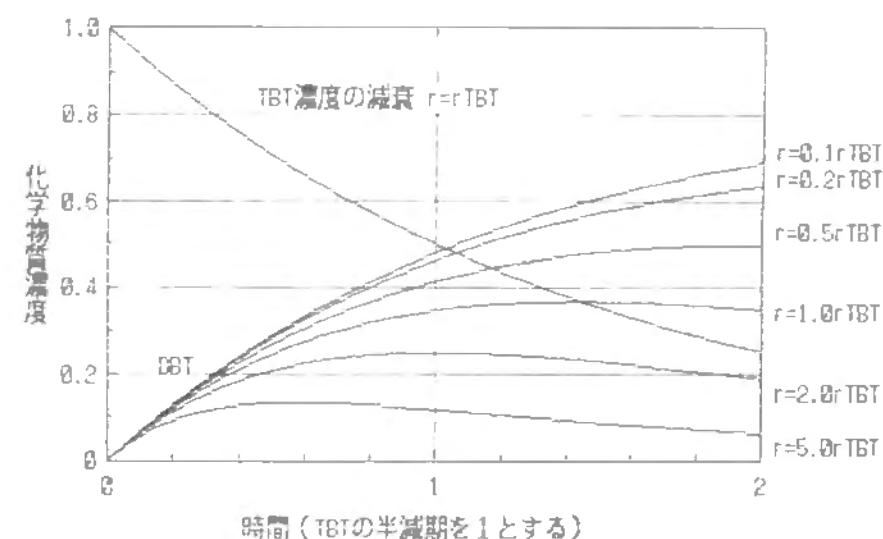


図3-12 段階的分解モデルのシミュレーション

この試算結果と実験結果を見比べると、中心波長366nmの人工光源で照射した場合のDBTの分解速度定数は、マトリックスの種類によらず、おおむねTBTの分解速度定数の5倍程度（照射強度5~10mW/cm²で半減期約10時間）であると考えられる。このことは、表3-6、表3-7の結果と概ね一致する。

一方、中心波長254nmの人工光源で照射した場合は、DBTの光分解性はマトリックスの影響を強く受ける。蒸留水マトリックスではTBTの2倍（半減期約5時間）、天然淡水ではTBTの0.1~0.2倍（半減期100~200時間）、天然海水ではTBTの0.1倍以下（半減期40時間以上）と予想される。これらの数値は直接実験的に求めたものではないので、TBTの半減期ほどには確定性はないが、およその目安をつける手段としては有効である。

3-3 TBTの水中での生物分解

3-3-1 背景

水中でのTBTの生物分解については、今まで多く調べられている^{4,12,14,15,18-20)}。沿岸海水を用いての $\mu\text{gSn/L}$ 以下の濃度レベルでの生物分解は、半減期にして3日~20日程度の速い分解が強調されている。一方で、(実験期間内で)分解が認められない、あるいは半減期数十日以上という分解の遅いデータも存在する。以下、いくつかの報告の概要を述べて考察を加える。

Maguireら²¹⁾はトロント港の水を用いて、TBTの分解を調べた。初期濃度を2通りにして実験している。現場での天然水中に存在していたそのままの濃度と、添加して初期濃度を 1mgSn/L に調整した実験である。その結果、添加していない実験では半減期 20 ± 5 週間、初期濃度 1mgSn/L の場合半減期35週間の結果を得た。

Seligmanら¹⁴⁾はTBTの汚染が継続しているサンジェゴ湾での海水を用いて、TBTの生物分解を調べた。汚染の著しい地点と汚染濃度の低い地点の試料で、光の当たる条件下と、遮光条件下でのTBTの分解半減期を調べた。汚染の著しい地点での光の当たる条件下と遮光条件下での半減期は、それぞれ6日、7日であった。汚染濃度の低い地点での分解の半減期は、光の当たる条件下と遮光条件下で、それぞれ9日、19日であった。同様の速い生物分解(半減期にして10日程度)は、Seligmanら¹⁹⁾、Leeら¹⁸⁾によって報告されている。これらの報告の中で、分解に寄与している生物は微小藻類であること、分解の主要な中間生成物としてDBTがあげられることが述べられている。さらに、LeeらはTBTを速く分解するのは必ずしも予め汚染されている地点だけではないことを示している。

Francois²⁰⁾は孔径 $1.2\mu\text{m}$ のガラスファイバーろ紙でろ過を行った海水を用いてTBTが半減期2~3日で速く分解することを報告し、分解の担い手によって中間生成物の組成に変化があることを指摘している。すなわち、ろ過水でのTBTの分解生成物のほとんどはDBTであるが、海草(eelgrass)の存在する系では、MBTが多い。

他方、生物分解の速度は広範囲に渡ることを報告したものもある。Hattoriら²³⁾は、大阪での海水と河川水を用いて15日間のTBTとDBTの生物分解の実験を行い、天然水の採取地点によって半減期10日程度の速い分解を示すものと、分解を示さないものがあることを示した。Thainら²⁴⁾の報告によればTBTの生物分解は汚染の状況と水温に影響されるものと考えられる。予め高濃度(570ngTBT/L)にTBTに汚染されている地点での 20°C でのTBTの生物分解の半減期は6日であるが、 5°C に保ったTBTに汚染されていない海水にTBTあるいはDBTを添加して行った生物分解の実験では、半減期が60日、90日であった。

TBTの水中での生物分解は、半減期が広い範囲に渡っているようであるが、その要因は何であるのかは、非常に興味のもたれるところである。従来の報告を見渡してさらに検討が必要と考えられる部分は、馴致の効果の有無、季節的な変動の幅、さらに分解に寄与している生物への考察である。馴致効果、季節変動は試料天然水の採取場所と時期を変化させた実験をすることで調べられる。分解に寄与している生物種類の検討方法として、ろ過分画した天然水を用いて、変化を調べることとした。

ろ過分画のねらいは以下の通りである。Seligmanら¹⁴⁾、Hattoriら²³⁾及びThainら²⁴⁾の報告では、TBTが速く分解するのは、沿岸部や比較的富栄養化した水域であり、分解の遅いところは沿岸部より離れた「きれいな」場所であることが共通している。一方、Leeら¹⁸⁾によって、馴致していない水域であってもTBTを速く分解することがあると報告されている。これらのことから、富栄養化した水域で優勢な微生物は容易にTBTを分解する能力をもつと考えられる。さらに、貧栄養状態での水域では、馴致の状況に関わらず、一般にTBTは分解しにくいものなのかも知れない。少々乱暴だが、富栄養と貧栄養の生物相の違いをろ過によってある程度再現できるものと考え、孔径 $1\mu\text{m}$ 付近のろ紙で微生物分画を行い、TBTの生物分解速度の違いを調べる実験を行った。

3-3-2 実験

1) 試料

鳥羽湾沿岸部の2地点(常に 100ngSn/L 程度にTBTで汚染されている港湾と、ほとんどTBTが検出されない水流の速い沖合い部分)で採取した天然海水と、京都大学教育学部防火水槽の天然淡水を用いた。この天然淡水は、TBTの汚染の経歴は持たないものと思われる。これらの試料での結果を比較することで、TBTの生物分解への馴致の影響の有無を調べる。試料の採取は、夏、秋、冬の3回に渡って行い、それぞれについて実験を行う。これらを、未ろ過状態あるいはガラスファイバーろ紙(GF/A, GF/B:Whatman)でろ過したものを実験に供した。また、上砂等の沈澱がみられるときは、孔径 $5\sim10\mu\text{m}$ のろ紙でろ過を行い、これを未ろ過水と見なした。対照実験として秋期実験の時にオートクレーブで蒸気滅菌(121°C , 2atm, 1時間)した海水、冬期に孔径 $0.22\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター(Millipore Filter: Millipore)でろ過した海水及び淡水を実験に供した。

2) 実験方法

よく洗浄した1Lのポリカーボネイト容器あるいは2Lの硬質ガラス容器に試料水を入れ、TBTを上部から添加する。TBTの添加は、TBT濃度が $1\sim4\mu\text{gSn/L}$ になるように添加量を調整した。この濃度レベルは、環境中で検出される濃度レベルよりも1オーダー高いものであるが、バクテリアの活性を阻害しない程度に十分低い濃度であることが知られている。バクテリアの成長にTBTが及ぼす影響を調べた例²⁵⁾を表3-8に示す。

表3-8 バクテリアの成長にTBTが及ぼす影響²⁵⁾

TBT濃度 ($\mu\text{gSn/L}$)	サンプル採取地点				
	A	B	C	D	E
0	3.3×10^3	3.0×10^2	1.4×10^1	4.3×10^3	8.0×10^3
1.19	1.3×10^3	6.0×10^2	1.4×10^3	5.1×10^3	1.0×10^4
11.9	1.6×10^3	3.0×10^2	2.0×10^3	4.8×10^3	8.0×10^3
119	2.1×10^3	6.0×10^2	1.0×10^3	1.6×10^3	1.0×10^3
1190	80	20	20	20	1.3×10^3
11900	0	0	0	0	0
119000	0	0	0	0	0

単位: CFU/mL (栄養塩培地で 20°C , 24時間培養)

加えてHattoriら²³⁾の生物分解の実験は、 $5\sim7\mu\text{gSn/L}$ の濃度レベルで実験を行っており、半減期10日程度でTBT及びDBTが分解することを確認している。従って、 $\mu\text{gSn/L}$ の初期濃度の実験は環境中でのTBTの運命をシミュレートしていると考えられる。

夏期に行った実験では、エタノールに溶解したTBTをマイクロビペットで添加したが、エタノールが過剰な有機炭素源となり、著しい生物の繁茂が観察されたため、秋期、冬期の実験では希硫酸に溶解したTBT溶液を 0.1mL 程度添加する方法に変更した。

実験容器は東に面した窓のそばに並べられた。特に温度制御はしなかったため、外部温度は室温($20\sim28^\circ\text{C}$: 季節によって変動あり)と同じである。容器上部は好気性に保つため、アルミ фольで緩く覆い、さらにマグネチックスターラーでゆっくり攪はんした。

試料は最高 50mL (すぐに分析できるときは $20\sim30\text{mL}$)を採取した。分析までの保存は、1N硝酸を 1mL 加え、 125mL 容のポリカーボネイト容器に入れ、冷蔵庫で保

存した。滅菌したサンプルの実験では、試料の採取に際して、シリジをテフロンチューブとつなぎ、滅菌したガラス管を先端につけたもので、試料を吸い取った。

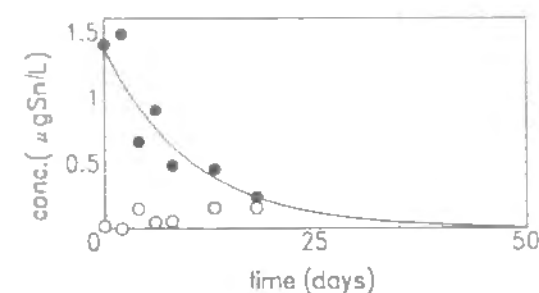
サンプル水中のTBT及びDBTの分析には2章で示したHGAAを使用した。この方法は水中に溶解しているDBT及びTBTを水素化して分析する方法であるので、粒子に強力に吸着している有機スズは、定量されない可能性がある。しかし、実験で用いた海水、淡水はSS濃度10mg/L以下であったので、分配係数を3000(L/kg)と仮定しても溶存態は全量の97%以上であるので、分析値は実験容器中の濃度と見なすことにする。

3) 実験結果

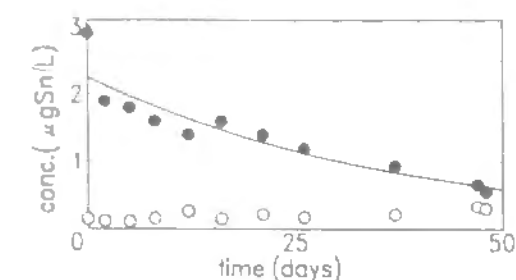
表3-9に各実験の半減期の一覧を、図3-13、3-14、3-15に各実験のTBT及びDBT濃度の経時変化を示す。図3-13は、港湾海水水中でのTBTの生物分解、図3-14は沿岸海水水中でのTBTの生物分解、図3-15は天然淡水でのTBTの生物分解を示している。分解の半減期は分解速度定数の値の変動をt推定で計算して求めた(Appendix 1参照)。

表3-9 水中のTBTの生物分解

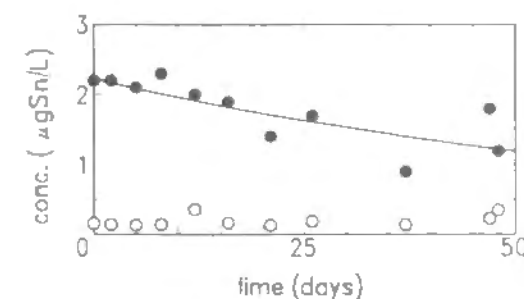
マトリックス	季節	前処理	初期濃度	半減期 (days)
港内部 海水	夏	5~10 μ m ろ過	1.4 μ gSn/L with EtOH	5.3~7.1~10.8 ($r^2=0.765$)
	冬	未ろ過	2.9 μ gSn/L	24.1~25.9~28.1 ($r^2=0.921$)
	冬	GF/B(1.0 μ m) ろ過	2.2 μ gSn/L	39.7~56.2~96.5 ($r^2=0.567$)
	冬	メンブラン(0.22 μ m) ろ過	1.5 μ gSn/L	44.3~59.0~88.2 ($r^2=0.578$)
沿岸 海水	夏	5~10 μ m ろ過	1.6 μ gSn/L with EtOH	4.7~5.1~5.5 ($r^2=0.946$)
	秋	未ろ過	1.3 μ gSn/L	5.8~6.5~7.4 ($r^2=0.888$)
	秋	GF/B(1.0 μ m) ろ過	1.1 μ gSn/L	35.4~37.9~40.6 ($r^2=0.937$)
	秋	オートクレーブ	1.1 μ gSn/L	60.4~65.9~72.5 ($r^2=0.910$)
池の淡水 (TBT汚染の 経歴なし)	夏	5~10 μ m ろ過	2.0 μ gSn/L with EtOH	4.4~5.3~6.5 ($r^2=0.862$)
	夏	GF/C(1.6 μ m) ろ過	2.3 μ gSn/L with EtOH	18.4~23.1~30.9 ($r^2=0.788$)
	冬	未ろ過	3.3 μ gSn/L	23.1~25.9~29.5 ($r^2=0.859$)
	冬	GF/B(1.0 μ m) ろ過	4.2 μ gSn/L	34.1~47.5~78.3 ($r^2=0.591$)
	冬	メンブラン(0.22 μ m) ろ過	3.8 μ gSn/L	51.1~126.0~ ∞ ($r^2=0.578$)



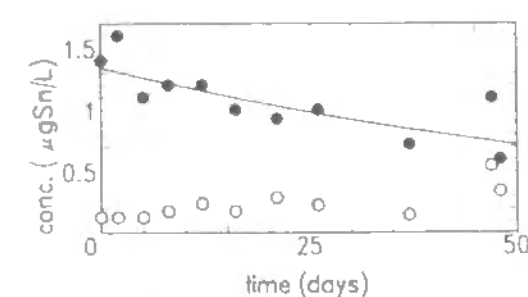
(a) 夏期・未ろ過 (10 μ m粗ろ過)



(b) 冬期・未ろ過



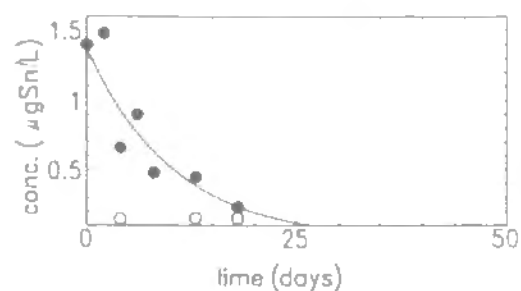
(c) 冬期・1.0 μ mろ過



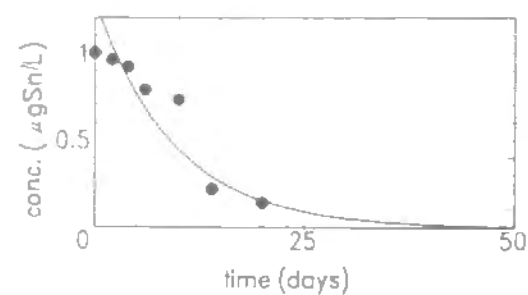
(d) 冬期・ろ過滅菌 (0.22 μ m)

Symbol ● : TBT
○ : DBT

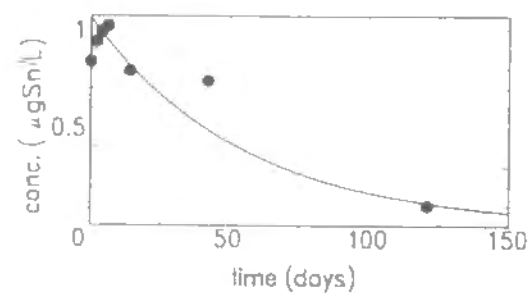
図3-13 港湾海水水中のTBTの生物分解



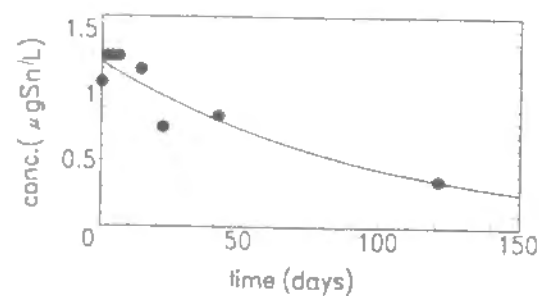
(a) 夏期・糸ろ過 (10 μm 粗ろ過)



(b) 秋期・未ろ過



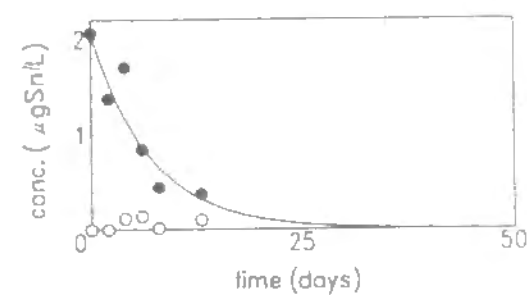
(c) 秋期・1.0 μm ろ過



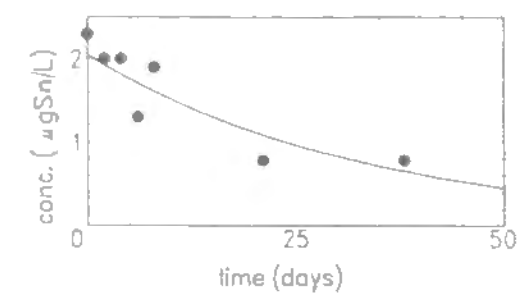
(d) 秋期・蒸気滅菌

Symbol ● : TBT
○ : DBT

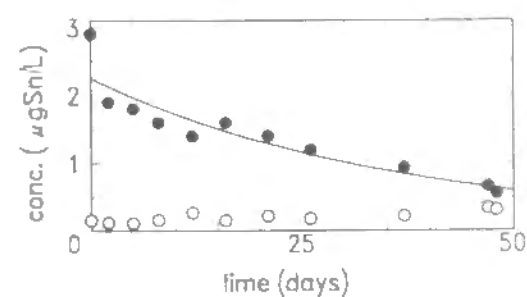
図3-14 沿岸海水中のTBTの生物分解



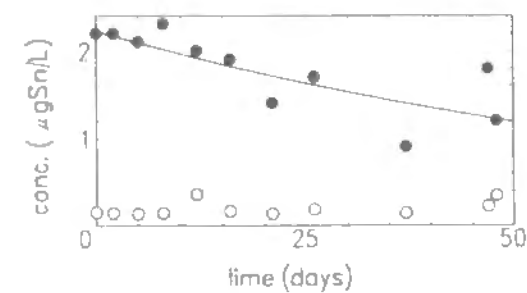
(a) 夏期・未ろ過 (10 μm 粗ろ過)



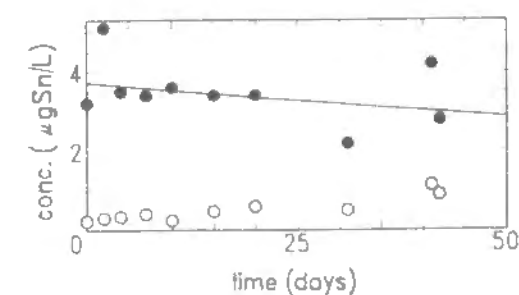
(b) 夏期・1.6 μm ろ過



(c) 冬期・未ろ過



(d) 冬期・1.0 μm ろ過



(e) 冬期・ろ過滅菌 (0.22 μm)

Symbol ● : TBT
○ : DBT

図3-15 天然淡水中のTBTの生物分解

夏期、秋期の未ろ過海水及び未ろ過淡水で、半減期5~7日と分解が速い。一方、冬期の未ろ過海水及び未ろ過淡水では分解は、夏期、秋期の4分の1~5分の1で、半減期は共に26日であった。

ろ過を行った試料では、未ろ過の試料に比べて分解速度が著しく遅くなった。たとえば夏期の淡水では、孔径 $1.6\mu\text{m}$ のフィルター (GF/A:Whatman) で、ろ過をすることにより半減期が5日から23日になった。また、秋期の海水では孔径 $1.0\mu\text{m}$ のフィルター (GF/B:Whatman) でろ過をすることにより半減期が7日から38日に延びている。

さらに生物分解の対照実験として、 121°C 、 2atm 、1時間の蒸気滅菌を施したサンプルと、孔径 $0.22\mu\text{m}$ のフィルター (Millipore) でろ過をしたサンプルを用意した。しかし共に濃度の減少が見られ、特に、海水での実験に関しては半減期59日 ($0.22\mu\text{m}$ でのろ過) 及び66日 (蒸気滅菌) と、夏期、秋期の生物分解の10分の1の速度の減少を見せた。一方淡水では、 $0.22\mu\text{m}$ でのろ過水での半減期は126日であり、減少速度は明らかに海水よりも遅い。

3-3-3 考察

1) 馴致と水域の栄養状態の影響

ここで得られた実験結果 (表3-9) では馴致の影響は見られなかった。すなわち、環境濃度の高い海水と、環境濃度の低い海水及び汚染を経験していない淡水との間で、TBTの分解の速度に大きな違いは見られず、TBTの生物分解の半減期は1週間程度であった。同様の結果は、Leeら¹⁴⁾も得ている。

実験用試料の採取地点の環境濃度の高低でTBTの分解速度が異なるというデータはSeligmanら¹⁴⁾、Hattoriら²³⁾、Thainら²⁴⁾によって示されているが、本実験の結果から類推すると、この違いが馴致によるものとは考えにくい。馴致とは本来、対象物質が生物の正常な活動を阻害する程度の高濃度で存在する系で、対象物質に耐性を持ち、同時に代謝機能を持つ微生物が優勢になる状況を言う。しかし、いくら環境濃度が高くてもせいぜい $1\mu\text{gSn/L}$ 程度で、これは微生物の活動に影響を与えるほどの濃度ではない。

孔径 $1\sim 1.6\mu\text{m}$ のグラスファイバーろ紙でろ過を行うと、TBTの生物分解の速度は大幅に遅くなった (夏期、秋期の実験では半減期が未ろ過の場合の5倍程度になる)。このことは、TBTを速く分解する微生物が粒径の大きい部分に片寄っていることを示すものと考えられる。この実験事実から、実環境中でのTBTの生物分解を考えると、富栄養状態と貧栄養状態ではTBTの分解性が違うことが予想される。すなわち、富栄養状態では粒径の大きい微生物が優勢になりTBTを速く分解する能力があるが、貧栄養状態になると粒径の小さい微生物だけが残し、TBTを分解する能力が小さい。

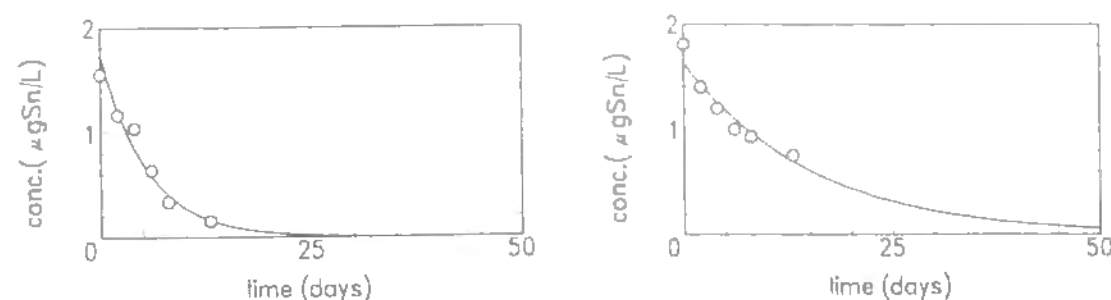
TBTの分解速度が試料の採取地点によって異なるとするデータ^{14, 23, 24)}は、微生物の馴致ではなく、試料水を採取する地点での栄養状態の違いに起因するものと考えられる。TBTに甚だしく汚染されているところは、船舶の停泊している沿岸部で、そのほとんどが富栄養状態であるものと予想される。一方、確実にTBTに汚染されていないところを選定すると、沿岸部から離れた場所になる。従って両者の栄養状態はかなり違うであろう。Hattoriら²³⁾のデータは、このことを端的に示している。TBTの汚染を経験していないが富栄養状態である第二寝屋川で採取した試料水中でTBTが半減期1週間程度で分解し、一方、TBTの汚染を経験しているはずの大阪湾内部の沖合いの海水で、生物分解は認められない (実験期間20日)。Thainら²⁴⁾及びSeligman¹⁴⁾のデータも、同様に解釈することができる。

以上をまとめると以下ようになる。富栄養状態の沿岸海域と貧栄養状態の沖合いの海域とではTBTの生物分解の半減期は異なるものと見積もる必要がある。また、実環境中のTBTの濃度レベルでは、微生物が馴致を受けてTBTを速く分解するようになるという可能性は小さいであろう。

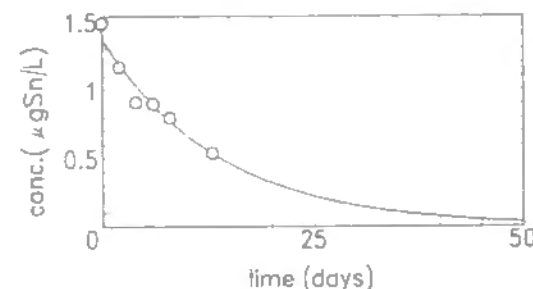
2) DBTの生物分解性

TBTの生物分解の過程で、DBTの濃度がTBT濃度を越えるほどに上昇することは観察されなかった。このことは、DBTがTBTと同程度の速度で生物分解を受けている

ことを示唆している。DBTの生物分解について行った追加実験の結果を図3-16に示す。DBTは、TBTと同程度の速度で生物分解を受ける。Hattoriら²³⁾の報告でも、TBTの生物分解の過程でDBTの濃度上昇は観察されず、またDBTの生物分解を単独で調べると、TBTと同じ速度で分解することを述べている。



(a) 港湾海水・夏・未ろ過 ($10\mu\text{m}$ 粗ろ過) (b) 沿岸海水・夏・未ろ過 ($10\mu\text{m}$ 粗ろ過)



(c) 天然淡水・夏・未ろ過 ($10\mu\text{m}$ 粗ろ過)

Symbol ○ : DBT

図3-16 天然水中のDBTの生物分解

3) 滅菌試料での濃度減少について

対照実験として蒸気滅菌あるいはろ過滅菌した試料を作成した。実験の結果、滅菌サンプルでも有為に濃度減少が観察された。この濃度減少の要因としては、従来から一般的と考えられているTBTの性質から推測すると、容器内壁への吸着、容器を通した弱い光による光分解、その他の水中での物理化学的分解等の要因が考えられる。TBTの揮散による水中からの消失は、TBTの蒸気圧が非常に低い (10^{-6}mmHg 以下) ことから一般に否定あるいは無視されている。しかし、揮散のしやすさは蒸気圧だけではなく溶解度との比であるヘンリー定数によって吟味されるべきであり、このような試みはTBTに関しては現在のところ行われていない。本研究では既往のTBTに関する物理化学的データを用いて、TBTの揮散の可能性について検討した。詳細は3-5に述べる。

3-4 底質中でのTBTの分解

3-4-1 背景

環境中でのTBTのほとんどは、底質に存在している。底質中での分解はTBTの環境残留性を最も大きく支配する。そのため底質中でのTBTの分解はぜひとも調べられなければならない。TBTの底質中での分解は非常にゆっくりとした過程であると考えられ、また底質土の種類によっても結果は異なるため、試行錯誤の後に展開する系統立てた実験は非常に困難である。しかし、いくつかの報告から概ねの半減期が推定される。

底質中でのTBTの分解は好気状態のほうが嫌気状態よりも速い。好気状態での底質中でのTBTの半減期の報告例として164日²²⁾および112日²¹⁾がある。一方、嫌気状態でのTBTの半減期は815日²⁶⁾という報告がある。さらに、汚染現場でのコアサンプルの観察から、底質中での半減期は1.85年であるとする報告³¹⁾もある。

さらに興味深いことにStangら²⁹⁾によって、水中に溶解しているTBTとpaint chipsとして底質中に存在しているTBTでは、分解速度が違うという報告がされている。底質微粒子上ではTBTは非常に速く（半減期1週間）無生物的に分解し、MBTを生成し水中に放出する。しかし、実環境から採取されるコアサンプルの深い部分（少なくとも採取の数週間前から巻き上げ等によって状況は変わっていないと思われる領域）で表面部分と同レベルの高濃度のTBTが検出されることから、実環境の底質でのオーバーオールなTBTの分解の半減期を予測する際には、Stangらの示した短い半減期はそのまま当てはめることができないであろう。

現在のところ、データの蓄積としては十分とはいえない。本研究では底質の大部分を占める嫌気部分でのTBTの分解に関して実験的に調べることとした。

3-4-2 実験

1) 試料・実験方法

三重県鳥羽湾加茂川河口部の底質土を1990年12月22日に、エクマンバージ採泥器を用い、底質サンプルを約10kg（湿状態）採取した。持ち帰った後、TBTを添加せずに、海水を加えスラリー上にしてよく攪はんし、20ml容の試験管に押し込む。上部から海水を数mlそそぎ込み、さらにアルミキャップでふたをした。同様の試験管を30本用意し、そのうち15本をコントロール実験としてオートクレーブで滅菌した（121℃、60min.）。残りの15本は滅菌しない。30本の試験管は室温で暗所に設置され、随時取り出して、TBT及びDBT濃度を分析した。

滅菌していないサンプルでは泥の上層の1~2mmは赤褐色の着色（酸化鉄の色と考えられ、この部分は好気状態であろう）が観察され、取り出し時に硫化水素臭があった。滅菌したサンプルについてはこのような減少は見られなかった。

2) 結果

試験管中に保存した底質土中の有機スズの濃度の経時変化を図3-17に示す。TBTに関しては、非滅菌サンプルと蒸気滅菌したサンプルの両方で同様にわずかな濃度が減少した。DBTに関しては、変化が見られない。この結果から、TBTは無生物的な分解を受け、その半減期は460日と推定される。DBTの濃度に変化がないのは、TBTの分解生成物としてのDBTの生成とDBTの分解がつりあっているのか、あるいはTBTの分解生成物がDBT以外のものであってDBT自体は変化を受けていないのか、どちらによるものかは不明である。

3-4-3 考察

本実験の結果は、嫌気状態での分解の半減期は一年以上という従来からの大半のデータと概ね一致している。また、滅菌したサンプルでも滅菌していないサンプルと同様に分解が観察されたので、嫌気状態でのTBTの分解は無生物的な反応によるものと考えられる。Stangら²⁹⁾の説明に従うとすれば、間隙水中のTBTが速やかに分解し、間隙水中のTBTが不足したところで、paint chipsあるいは粒子への吸着態として存在していたTBTが可溶化し、またそれが分解されるというメカニズ

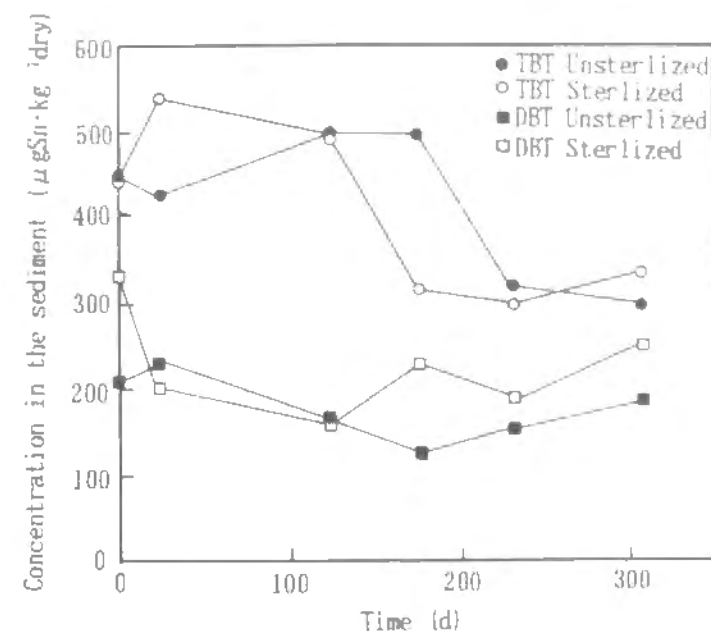


図3-17 嫌気状態の底質土中でのTBTの分解

ムであると考えられる。しかし嫌気状態の底質全体としてTBTを分解する速度は遅く、半減期にして1~2年程度と見積もるのが妥当であろう。

3-5 TBTの揮散の可能性

3-5-1 化学物質の水中からの揮散に適用する二重境膜モデル

1) 理論

化学物質の天然水からの揮散をモデル化する方法として、いくつかの方法が提案されている。ここでは、その中でも基本的と思われる二重境膜モデルの適用を試みる。

接触する異なる二相間で物質交換を行う際、界面の両側で濃度分布が存在する薄い境膜が存在し、界面での濃度はそれぞれの相での平衡濃度に達していると考えられる。フラックスは以下のように表現される（液相から気相を正の方向とする）。

$$(f/ux) = k_w(C_w - C_{wi}) = k_a(C_{ai} - C_a) \quad (3-10)$$

ここで、

(f/ux) : 界面を通過するフラックス ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$)

k_w : 液相側物質移動係数 (m/hr)

C_w : 液相での濃度 (mol/m^3)

C_{wi} : 界面での液相側濃度 (mol/m^3)

k_a : 気相側物質移動係数 (m/hr)

C_{ai} : 界面での気相側濃度 (mol/m^3)

C_a : 気相側濃度 (mol/m^3)

である。

また、双方の境膜に挟まれる界面での気相中濃度 (C_{ai}) と液相中濃度 (C_{wi}) は常に平衡に達していて、その比はヘンリー定数に等しい。

$$H = C_{ai}/C_{wi} = C_a^{eq}/C_w^{eq} \quad (3-11)$$

ここで、

H : ヘンリー定数 (-)

C_a^{eq} : 液相中濃度 C_w^{eq} と平衡状態にある気相中濃度 (mol/m^3)

C_w^{eq} : 気相中濃度 C_a^{eq} と平衡状態にある液相中濃度 (mol/m^3)

である。

(1) 及び (2) 式より、測定不能な界面濃度を消去して、次式を得る。

$$(f/ux) = K_a(C_a - H \cdot C_w) = K_w(C_a/H - C_w) \quad (3-12)$$

但し、

$$1/K_a = 1/k_a + H/k_w \quad (3-13)$$

$$1/K_w = 1/k_w + 1/(H \cdot k_a) \quad (3-14)$$

K_a : 総括物質移動係数（気相基準）(m/hr)

K_w : 総括物質移動係数（液相基準）(m/hr)

である。

そして、これらの物質移動係数 (k_a および k_w) は物質の分子量等の物性と界面の乱れの状況によって変化する。

2) 物質移動係数の値

海洋と大気の間的气体の交換量を見積もるのに二重境膜モデルを用いることを提案したLissら³²⁾は、物質移動係数の推定について以下の方法を与えている。気相側物質移動係数は、液状の純物質の蒸発による濃縮過程（このとき液相側に濃度分布による抵抗は生じない）から計算される。この物質移動係数は、水上の風の速度に影響されるが、海上の平均的な値として $k_a(\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ m/hr}$ が報告されてい

る。また液相側物質移動係数の値として $k_w(\text{CO}_2) = k_w(\text{O}_2) = 0.2 \text{ m/hr}$ が "reasonable" とされている。

これらの $k_a(\text{H}_2\text{O})$ 及び $k_w(\text{CO}_2)$ の値を他の物質での値に変換する時は、分子量をもとに計算する³²⁾。

$$k_a(x) = k_a(\text{H}_2\text{O}) \times (\text{MW}(\text{H}_2\text{O}) / \text{MW}(x))^{0.5} \quad (3-15)$$

$$k_w(x) = k_w(\text{CO}_2) \times (\text{MW}(\text{CO}_2) / \text{MW}(x))^{0.5} \quad (3-16)$$

ここで、

$k_w(x)$: 化学物質 x での液相側物質移動係数 (m/hr)

$k_a(x)$: 化学物質 x での気相側物質移動係数 (m/hr)

MW : 分子量 (g/mol)

である。

この式をTBT0（分子量596）およびTBTC1（分子量326）に適用すると、 k_a 及び k_w の値は以下のようになる。

$$\begin{aligned} k_a(\text{TBT0}) &= k_a(\text{H}_2\text{O}) \times (18/596)^{0.5} = 6.12 (\text{m}/\text{hr}) \\ k_a(\text{TBTC1}) &= k_a(\text{H}_2\text{O}) \times (18/326)^{0.5} = 7.05 (\text{m}/\text{hr}) \\ k_w(\text{TBT0}) &= k_w(\text{CO}_2) \times (44/596)^{0.5} = 0.0543 (\text{m}/\text{hr}) \\ k_w(\text{TBTC1}) &= k_w(\text{CO}_2) \times (44/326)^{0.5} = 0.0735 (\text{m}/\text{hr}) \end{aligned} \quad (3-17)$$

すなわち k_w 、 k_a の値は分子量が上がると小さくなるが、TBTC1とTBT0の違いはほとんどないものと考えてよい。

3-5-2 TBTの蒸気圧、溶解度およびヘンリー定数

上述のように化学物質の揮散のしやすさはヘンリー定数と物質移動定数で予測される。ヘンリー定数は、平衡状態にある気相中と液相中の濃度の比であり、疎水性の化学物質のように、水に対する溶解度が mg/L オーダーの小さい値の場合は、ヘンリー定数は気相中飽和濃度（蒸気圧から算出）と液相中飽和濃度（溶解度）の比で計算することができる。すなわち、

$$H = C_a^s / C_w^s \quad (= \text{const.}) \quad (3-18)$$

ここで、

C_a^s : 気相中飽和濃度 (mol/m^3)

C_w^s : 液相中飽和濃度 (mol/m^3)

である。

1) TBTの蒸気圧

TBTの蒸気圧として、表3-10³³⁾に示す値が報告されている。

表3-10 TBT化合物の蒸気圧³³⁾

化合物	蒸気圧
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCOCH}_3$ (TBT0Ac)	2.7×10^{-3} (20℃)
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	1.5×10^{-6} (20℃)
$((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn})_2\text{O}$ (通称TBT0)	7.5×10^{-6} (20℃)
$((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn})_2\text{O}$	1.2×10^{-4} (20℃)
$((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn})_2\text{O}$	1.1×10^{-5} (25℃)
$((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn})_2\text{O}$	6.4×10^{-7} (20℃)

単位は mmHg

TBTの蒸気圧として報告されているのは主としてTBT0の蒸気圧である。TBT0の蒸気圧だけを見ても値のばらつきは大きく、4オーダーほどのばらつきが見られる。しかし環境中でのTBTの挙動を考えると、環境中ではTBT0の形で存在している量は少なく、特に海中ではTBTCIの形態が支配的である（3-1参照）。TBTCIの蒸気圧については測定例が見られないが、TBTCIの分子量が326とTBT0（分子量596）よりも軽いことから、TBT0Acについて報告されている蒸気圧： 2.7×10^{-3} mmHgに近いものと考えられる。

2) TBTの溶解度

報告されているTBTの溶解度の値は3-1で表3-3に示した。溶解前のTBTCI、TBT0、TBT0Ac等の形態より、溶媒の違いのほうが影響があるように思われる。蒸留水への溶解度は約1~10mgTBT/L、海水への溶解度は5~50mgTBT/Lと見なして差し支えない。ここでは淡水と海水の両方について考察する目的から、溶解度として3.65mgSn/L (10mgTBTCI/Lに相当する) を計算の過程で用いることとする。

3) ヘンリー定数の算出

ヘンリー定数は、20℃での溶解度と蒸気圧から以下のように求められる。まず水中飽和濃度 C_w^s は、溶解度と以下の関係にある。

$$C_w^s (\text{mol/m}^3) = WS (\text{g/m}^3) \times \frac{1}{MW (\text{mol/g})} \quad (3-19)$$

ここで、
WS: 水溶解度 (g/m^3) (mg/L に同じ)
である。

また、気相中飽和濃度は蒸気圧と次の関係にある。

$$C_a^s (\text{mol/m}^3) = \frac{n (\text{mol})}{V (\text{m}^3)} = \frac{P^s (\text{Pa})}{R (\text{mol/(J} \cdot \text{K)}) T (\text{K})} \quad (3-20)$$

ここで、
n: 気相中の飽和状態でのモル数 (C_a^s の値に等しい) (mol)
V: 気相の体積 (lとする) (m^3)
 P^s : 飽和蒸気圧 (Pa)
R: 気体定数 (=8.31 (mol/(J·K)))
T: 絶対温度 (K)
である。

表3-10及び表3-2の値を以下のように評価してヘンリー定数を推定する。

TBTの蒸気圧: $6.4 \times 10^{-7} \sim 2.7 \times 10^{-3}$ (mmHg)

TBTの溶解度: 3.65 (mgSn/L)

このことから、ヘンリー定数の値は以下になる。

$$H = 1.14 \times 10^{-6} \sim 4.83 \times 10^{-3} (-) \quad (3-21)$$

ヘンリー定数の値も、蒸気圧のばらつきと同じく3オーダーほどの開きを持つ。

3-5-3 揮散による半減期の試算および考察

水面 $A (\text{m}^2)$ 、体積 $V (\text{m}^3)$ の容器から揮散によって化学物質が減少する様子は以下の式によって記述される。ここで揮散以外の消失プロセスは考えない。さらに、気相中の濃度を0と見なす。

$$V \frac{dC_w (\text{mol/m}^3)}{dt (\text{hr})} = -A \times (\text{flux}) = -A (\text{m}^2) \times K_w (\text{m/hr}) \times C_w (\text{mol/m}^3) \quad (3-22)$$

ここで、
A: 水面面積 (m^2)
V: 水の体積 (m^3)
である。

従って、半減期 $T_{1/2}$ は以下の式で算出される。

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{(A/V) \times K_w} = 0.693 \frac{L (\text{m})}{K_w (\text{m/hr})} \quad (3-23)$$

ここで、
L: 水深 (m)
である。

(13)式でのLの値に1(m)を当てはめ、気液界面での物質移動係数として(17)式で計算した界面での一般的な値を適用するとすれば (TBTCIに関する値を用いることとする)、 $1/K_w$ 及び、揮散による半減期 $T_{1/2}$ の値は表3-11のようになる。

表3-11 TBTが揮散によって水深1mの容器から消失する半減期の試算

	シナリオ1	シナリオ2
溶解度	3.65 (mgSn/L)	3.65 (mgSn/L)
蒸気圧	2.7×10^{-3} (mmHg)	6.4×10^{-7} (mmHg)
ヘンリー定数	4.83×10^{-4} (-)	1.14×10^{-6} (-)
$1/K_w$	43.0 (hr/m)	1.24×10^5 (hr/m)
半減期	1.24 (days)	3580 (days)

表3-11からわかるように、蒸気圧が非常に幅広い値をとるため、揮散による半減期は、予測結果として耐えないほどの幅広い値になる。しかしこの試算によって、TBTの蒸気圧が仮想的に最も高いとき (水中のTBTがすべてTBT0Acの形態で存在するとしたとき (実際にはこのようなことはありえないが)) に、揮散による消失は1~2日オーダーの半減期で非常に速く起こり得ることが確認できた。

TBTの揮散による消失プロセスは、従来の報告ではほとんど無視できるものと見なされている。しかし、本研究での数十日間に渡る水中のTBTの生物分解実験の対照実験 (滅菌) では濃度減少が見られ、その程度は海水と淡水でかなり異なる。海水マトリックスで半減期が約60日であるのに対して、淡水では、半減期が126日と海水に比べて減少速度が半分である。このことは、淡水マトリックスと海水マトリックスでは減少速度が異なることを示しているものと考えられる。この減少が揮散によるものとする確証は得ていないが、前述の試算により、揮散によってTBTが数十日のオーダーで消失することは十分に有り得ることがわかる。

海水中では、TBTの多くがTBTCIの形態であると予測され (全体の60%)、淡水中では、TBTCIの割合は少ない。このことが揮散の速度に関係しているものと思われる。表3-10中ではTBT0Acの蒸気圧が最も高く、同じく分子量の小さい、TBTCIも同程度の蒸気圧を持つことが考えられる。一方、淡水中ではTBT0HやTBT0H₂⁺が支配的で、揮散速度が遅いのかも知れない。

このことを裏付ける知見は他にもある。TBT0の標準物質 (液体) は無臭であるのに対して、TBTCIの標準物質 (固体) は強力な臭いを発する。TBTCIはガスクロマトグラフで分析することが可能で130℃付近のカラム温度で検出器まで到達する。

既往の報告のなかでも、TBTの揮散による消失を示唆しているものがある。Adelmanら³³⁾の行った大規模な (13m³) mesocosm実験によると、実験の初期にTBTが気

液界面の表面ミクロ層 (surface microlayer) 中に蓄積 (水中濃度の3倍) することが認められ、速度定数0.075 (1/day) で (半減期に直すと9日) 揮散していることを述べている。

これらのことから、3-3で述べた水中のTBTの生物分解の実験での対照実験で有意にTBT濃度が減少している要因の一つとして、揮散をあげることができる。従って、生物分解の速度定数を算出するには、対照実験での減少速度定数を差し引いて、補正する必要がある。海水マトリックスの実験の場合、滅菌した試料での減少速度より、揮散による半減期を70日程度 (速度定数にして0.01 (1/day)) を考えて半減期を補正する。また、淡水マトリックスでは揮散による半減期を126日 (速度定数0.0055 (1/day)) として補正する。このようにして得られたTBTの生物分解の半減期を、表3-12に示す。

表3-12 水中のTBTの生物分解 (揮散による減少分を補正後)

マトリックス	季節	前処理	初期濃度	半減期 (days)
港内部 海水	夏	5~10 μ m ろ過	1.4 μ gSn/L with EtOH	5.7~ 7.9~12.8 ($r^2=0.765$)
	冬	未ろ過	2.9 μ gSn/L	36.8~41.1~46.9 ($r^2=0.921$)
	冬	GF/B (1.0 μ m) ろ過	2.2 μ gSn/L	91.7~285.1~ ∞ ($r^2=0.567$)
沿岸 海水	夏	5~10 μ m ろ過	1.6 μ gSn/L with EtOH	5.0~ 5.5~ 6.0 ($r^2=0.946$)
	秋	未ろ過	1.3 μ gSn/L	6.3~ 7.2~ 8.3 ($r^2=0.888$)
	秋	GF/B (1.0 μ m) ろ過	1.1 μ gSn/L	71.6~82.6~96.7 ($r^2=0.937$)
池の淡水 (TBT汚染の 経歴なし)	夏	5~10 μ m ろ過	2.0 μ gSn/L with EtOH	4.6~ 5.5~ 6.9 ($r^2=0.862$)
	夏	GF/C (1.6 μ m) ろ過	2.3 μ gSn/L with EtOH	21.5~28.3~41.0 ($r^2=0.788$)
	冬	未ろ過	3.3 μ gSn/L	28.3~32.5~38.5 ($r^2=0.859$)
	冬	GF/B (1.0 μ m) ろ過	4.2 μ gSn/L	46.8~76.0~204.0 ($r^2=0.591$)

特に冬期のろ過を行った試料での分解の半減期は、相対的に補正量が大きいため、不確定性が大きい。しかし、生物分解の寄与として評価するためには、このような手法は不可欠であると考ええる。ここで得られた生物分解の速度定数は、5章での環境運命の試算に適用する。

3-6 まとめ

3章では、有機スズの物理化学的性質の整理、水中に溶解したブチルスズの光分解性、生物分解性、底質中のTBTの分解についての実験的な検討、さらに水中のTBTの揮散の可能性について考察を行った。

有機スズの物理化学的性質は、アルキル基の数と鎖の長さで変化する。アルキル基が多く、その鎖が長いほど分子量を増し、疎水性を示す。TBTの水溶解度はマトリックス水の性質に依存し、蒸留水の場合、数mgSn/L以下、海水の場合、20~30mgSn/Lである。TBTの水-オクタノール分配係数は、 10^3 オーダーであるものの、TBTはイオン性と疎水性を合わせ持つため、水-オクタノール分配係数から予測される分配パラメータは実測値に一致しない (3-1)。

水中のTBTは、人工光源および太陽光線の照射で分解する。分解の半減期は、光源の種類と、マトリックス水の種類に依存する。太陽光でのTBTの光分解の半減期は、海水:10.5時間、淡水:29.3時間、蒸留水:54.2時間であった。他の人工光源 (低圧、高圧水銀ランプ) を用いた実験でも、海水マトリックスが最も速い分解を示した。DBTの光分解性は、TBTを上回る (3-2)。

水中のTBTの生物分解は、生物相、季節に依存する。夏・秋 (半減期1週間以内) のほうが冬 (半減期4週間) よりも速い分解を示した。馴致の有無による影響は見られなかった。孔径1 μ mのガラスファイバーろ紙でろ過を行うと、全てのサンプルで分解速度の低下が見られた。粒径の大きな生物がTBTの分解を担っていると考えられる。DBTの生物分解性はTBTと同程度である (3-3)。

嫌気状態の底質中のTBTは、無生物的に分解を受ける。その半減期は460日と推定された (3-4)。

生物分解実験の対照実験 (滅菌試料) で、特に海水マトリックスの中のTBTが有意に減少した。水中からのTBTの揮散の可能性を、ヘンリー定数の推定と、気液界面の境膜モデルの適用で検討した。TBTの蒸気圧が不確定なため、決定的な結論は得られないが、数十~100日の実験期間に、揮散による減少が観察される可能性は十分に示唆された (3-5)。

文献

- 1) Encyclopedia of chemical technology 3rd edition, Vol. 23, (1983): Grayson, M. (ex. ed.), John Wiley and Sons.
- 2) Comprehensive organometallic chemistry (1982): Wilkinson, G. (ex. ed.) Pergamon Press, ISBN 0-08-025269-9.
- 3) Blunden, S. J. and Chapman, A. (1986) "Organotin in the environment" In P.J. Craig (Ed.), "Organometallic Compounds in the Environment, John Wiley & Sons, New York
- 4) Maguire, R. J., Carey, J. H. and Hale, E. J. (1983) "Degradation of tri-n-butyltin species in water", J. Agric. Food Chem., 1983, vol. 31, 1060-1065.
- 5) Laughlin, R. B. Jr., Guard, H. E. and Colman, W. M. III (1986) "Tributyltin in sea water: speciation and octanol-water partition coefficient", Environ. Sci. Technol., Vol. 20, 201-204.
- 6) Tsuda, T., Nakanishi, H., Aoki, S. and Takebayashi, J. (1988) "Bioconcentration and metabolism of butyltin compounds in carp", Water Res., Vol. 22, 647-651.
- 7) Tsuda, T., Nakanishi, H., Aoki, S. and Takebayashi, J. (1987) "Bioconcentration and metabolism of phenyltin chlorides in carp", Water Res., Vol. 21, 949-953.
- 8) Mackay, D. (1982) "Correlation of bioconcentration factors", Environ. Sci. Technol., Vol. 16, 274-276.
- 9) Chiou, C. T. and Schmedding, D. W. (1982) "Partitioning of organic compounds in octanol-water system", Environ. Sci. Technol., Vol. 16, 4-10.
- 10) Cardwell, R. D. and Sheldon, A. W. (1986) "A risk assessment concerning the fate and effects of tributyltins in the aquatic environment" In Proceedings Oceans'86, Vol. 4, 1117-1129.
- 11) Zafiriou, O. C., Joussot-Dubien, J., Zepp, R. G. and Zika, R. G. (1984) "Photochemistry of natural waters", Environ. Sci. Technol., Vol. 18, 358A-371A.
- 12) 高橋一暢・吉野登統・大八木義彦 (1987) "海水中の塩化トリブチルスズの光分解", 日本化学会誌, 1987, 181-185.
- 13) 長田修・内藤正一・柴田俊明・藤井忍 (1991) "海洋汚染を伴わない船底の防汚技術に関する研究", 環境庁企画調整局環境研究技術課編, 環境保全研究成果集 (II), 71.
- 14) Seligman, P. F., Valkirs, A. O. and Lee R. F. (1986) "Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters", Environ. Sci. Technol., Vol. 20, 1229-1235.
- 15) Lee, R. F. (1989) "Fate of tributyltin" In Proceedings of Oceans' 89, Vol. 2, 512-515.
- 16) Dulin, D. and Mill, T. (1982) "Development and evaluation of sunlight actionmeters", Environ. Sci. Technol., Vol. 16, 815-820.
- 17) 河口英樹・上野千代美 (1989) "湖沼水中における2-クロロフェノールの光分解挙動", 水質汚濁研究, Vol. 12, 246-249.
- 18) Lee, R. F., Valkirs, A. O. and Seligman, P. F. (1989) "Importance of microalgae in biodegradation of tributyltin in estuarine waters", Environ. Sci. Technol., Vol. 23, 1515-1518.
- 19) Seligman, P. F., Valkirs, A. O., Stang, P. M. and Lee, R. F. (1988) "Evidence for rapid degradation of tributyltin in a marina", Mar. Pollut. Bull. Vol. 19, 531-534.
- 20) Francois, R., Short, F. T. and Weber, J. H. (1989) "Accumulation and persistence of tributyltin in eelgrass (*Zostera marina* L.) tissue", Environ. Sci. Technol., Vol. 23, 191-196.
- 21) Maguire, R. J. and Teakz, R. J. (1985) "Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor", J. Agric. Food Chem., Vol. 33, 947-953.
- 22) Stang, P. M. and Seligman, P. F. (1986) "Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay", In Proceedings of Oceans'86, Vol. 4, 1256-1261.
- 23) Hattori, Y., Kobayashi, A., Nonaka, K., Sugimae, A. and Nakamoto, M. (1988) "Degradation of tributyl tin and dibutyl tin compounds in environmental waters", Wat. Sci. Technol., Vol. 20, 71-76.
- 24) Thain, J. E., Waldoek, M. J. and Waite, M. E. (1987) "Toxicity and degradation study of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment", In Proceedings of Oceans'87, Vol. 4, 1398-1404.
- 25) Mueller, M. D., Renberg, L. and Rippen, G. (1989) "Tributyltin in the environment - source, fate and determination: an assessment of present status and research needs", Chemosphere, Vol. 18, 2015-2042.
- 26) U. S. Environmental Protection Agency (1988) "EPA notice of partial conclusion of special review, intent to cancel, deny registration of TBT anti-foulants", Federal Register, Vol. 53, 39022.
- 27) Clark, E. A., Sterritt, R. M. and Lesiter, J. N. (1988) "The fate of tributyltin in the aquatic environment", Environ. Sci. Technol., Vol. 22, 600-604.
- 28) Cardwell, R. D. and Meador, J. P. (1989) "Tributyltin in the environment: an overview and key issues" In the Proceedings of Oceans'89, Vol. 2, 537-544.
- 29) Stang, P. M., Lee, R. F. and Seligman, P. F. (1992) "Evidence for rapid, nonbiological degradation of tributyltin compounds in autoclaved and heat-treated fine grained sediments", Environ. Sci. Technol., Vol. 26, 1382-1387.
- 30) 篠田純男 (1991) "有機スズ化合物と微生物の相互作用", 1991年環境科学会シンポジウム, 208-209.
- 31) de Mora, S. J., King, N. G. and Miller, M. C. (1989) "Tributyltin and total tin in marine sediments: profile and apparent rate of TBT degradation", Environ. Technol. Lett., Vol. 10, 901-918.
- 32) Liss, P. S. and Slater, P. G. (1974) "Flux of gases across the air-sea interface", Nature, Vol. 247, 181-184.
- 33) Adelman, D., Hinga, K. R. and Pilson, M. E. Q. (1990) "Biogeochemistry of butyltins in enclosed marine ecosystem", Environ. Sci. Technol., Vol. 24, 1027-1032.

はじめに

水環境中での化学物質の運命を調べる際に、各コンパートメント間での分配と移動は分解過程と同様に重要である。というのは、ある化学物質について一部のコンパートメントで速やかに分解が行われることが強調されていても、実は環境中に存在するその化学物質のほとんどが、別の「分解性の低い」コンパートメントに遍在していて、全体としては高い残留性を持つことは十分に有り得ることである。まさにTBTがその例にあてはまり、底質中に遍在し、しかも底質中での分解性はきわめて悪い。そのため、底質と直上水との間の物質移動を詳しく調べる必要がある。水-底質系での物質移動の形態は、図4-1に示すように、3種類の様式がある。またどのモデルでも、フラックスの見積の過程で海水と底質土と間の分配係数の値を必要とする。本章では、分配係数を実験的に求め、さらに図4-1に示す物質移動モデルの整理と、実験を交えて、DBTとTBTについて各定数の推定を行った。

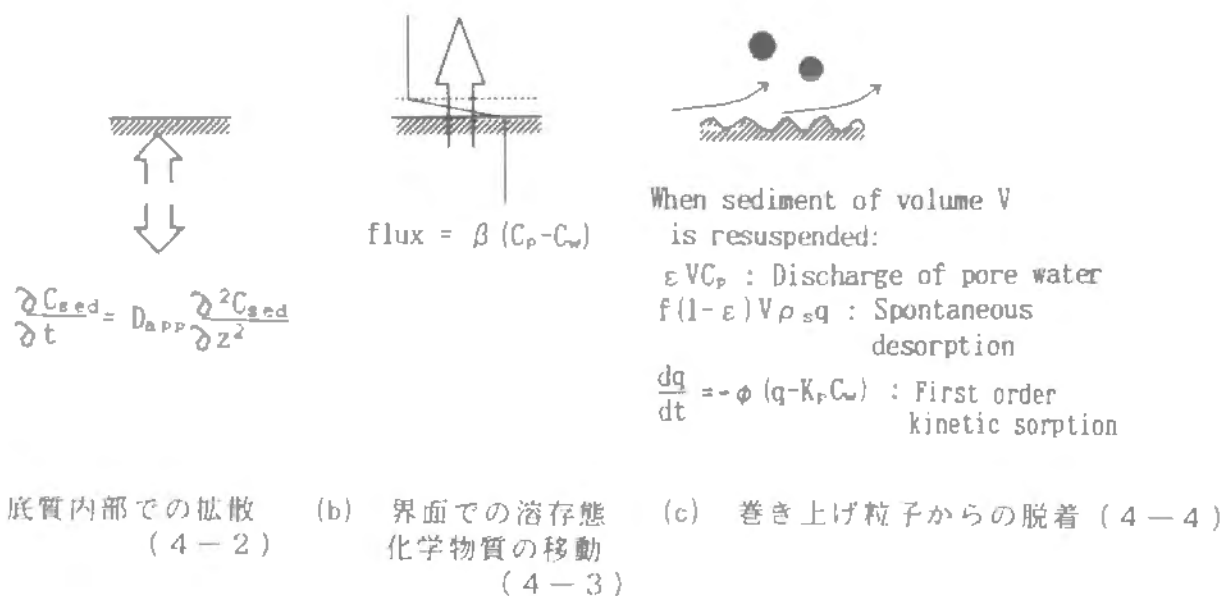


図4-1 水-底質系での化学物質の移動

有機スズの底質土と海水との分配は、水-底質系での動態を考える上で最も基本的な要因である。分配現象は、濃度レベルの違いや吸着時と脱着時の違いによって単一の分配係数だけでは表現できない側面がある。TBTとDBTに関してそれらの特性を理解するため、2種類の底質土を用いて吸脱着実験を行い、既往のデータと比較を行った(4-1)。

底質中の化学物質の長期的挙動を考えると、底質内部での拡散による移動を考慮に入れる必要がある(図4-1(a))。底質内部での拡散による化学物質の移動は、すでにいくつかの化学物質について調べられており、分配係数が拡散移動に大きく影響することが知られている。ここでは底質内部での拡散の概念を整理し、TBTの底質内部での拡散係数の推定を行った(4-2)。

攪乱されていない底質と直上水の間での化学物質の移動は、主として溶存態化学物質の界面での拡散によるものである(図4-1(b))。この過程は、境膜モデルでの取扱いが可能と考えられる。移動フラックスを決定する重要なパラメータは界面での物質移動係数である。攪乱されない底質-直上水系を模倣した実験を行い、この物質移動係数を求めた。さらに、拡散支配モデルとの比較、吸着を考慮した物質移動モデルを提示し、実験結果に考察を加えた(4-3)。

汚染された底質の環境影響を評価する際に、攪乱されていない底質からの溶出量のみに着目するのは不十分である。底質が巻き上げられたときに、多量の汚染化学物質が直上水へ移行することが考えられる(図4-1(c))。この時の化学物質の移行量を求めることは、未だ、試みられていない。底質土を攪乱状態に保ち、連続的に海水と接触させる実験を行い、巻き上げられた底質土から化学物質が放出される様子を調べた(4-4)。

4-1 有機スズの収着

4-1-1 実験

水-底質系での有機スズの動態を調べる上で、最初に収着現象について調べる必要がある。収着 (sorption) という用語は、吸着 (absorptionあるいはadsorption) と脱着 (desorption) を合わせた呼び名である。特に吸着時と脱着時を分けるとき以外は、収着の語を用いることとした。ここでは、実環境での底質土及び海水を用いて収着実験を行った。

三重県鳥羽市鳥羽駅前の港湾と加茂川河口部で、エクマンバージ型採泥器で採取した2種類の泥を使用した(図1-3を参照)。港湾底質土は貝がらが多く、砂混じりの目の荒い底質土である。加茂川河口部底質土は粘土質であった。使用した海水は、港湾で採取したものをグラスファイバーろ紙(GA100)でろ過したものである。

実験の方法を図4-2に示す。50mL容の共栓付き遠沈管に乾燥させた底質土を、0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0gとり、TBT200 μ gSn/L及びDBT50 μ gSn/Lに調整した天然海水30mLを注ぎ入れ、密栓して24時間振とうした(吸着実験)。遠心分離の後、上澄み液をグラスファイバーろ紙(GA100)でろ過して、分析用検液とした。さらに上澄み液を全量捨てて、新たに海水をそそぎ込み24時間振とうする(脱着実験)。振とう終了後の上澄み液を同様に採取して分析する。水中の溶存態濃度の分析値と最初の有機スズの存在量から、底質土に収着している有機スズの量を計算して、収着濃度を求めた。コントロール実験として、有機スズを添加した海水だけを振とうする実験も行った。

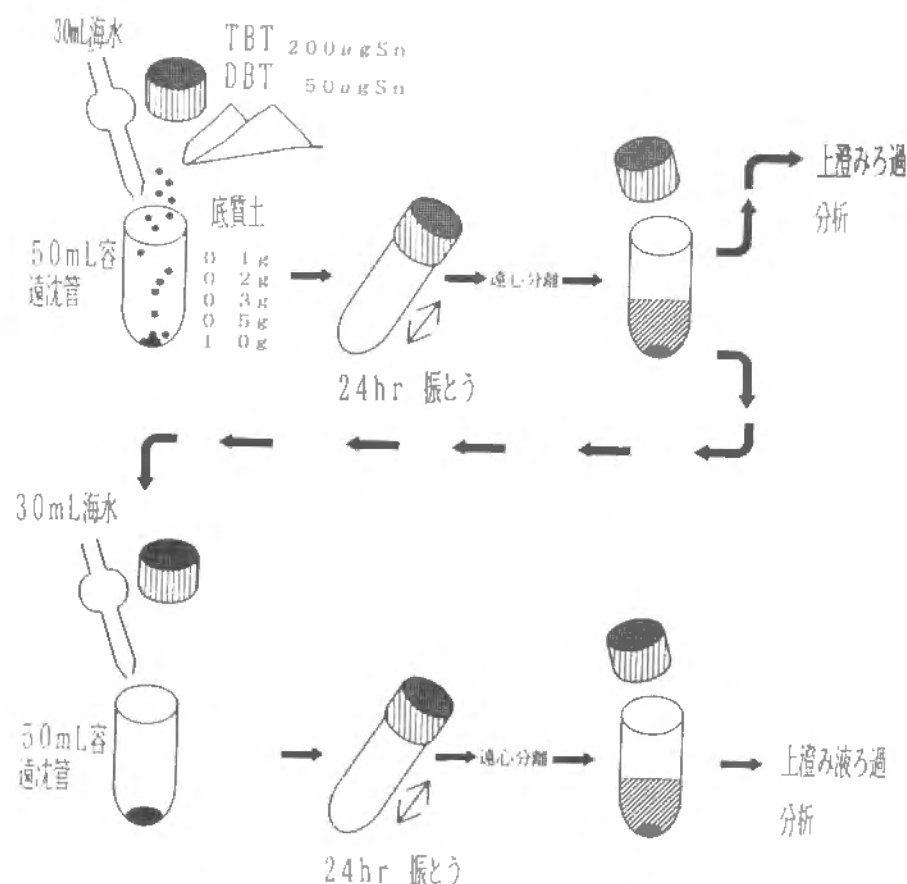


図4-2 有機スズの海水-底質系での収着実験

上述の収着を調べる実験とは別に、底質-水の溶出の様子を調べる実験のため、「高濃度添加底質土」を作成した。700gの風乾させた加茂川河口底質土に海水500mLを加え、ドリルミキサーで攪はんしながら、30mLのエタノールに溶解したDBT(0.4gSn)、TBT(0.6gSn)、及び比較物質として10gの硫酸亜鉛7水和物を添加し、さらに5分間攪はんした。数日放置した後、上層水を捨て、湿泥をプラスチックタッパーに入れて保存した。約1ヶ月後に、固相と液相の有機スズ及び亜鉛の濃度を測定した。

4-1-2 結果・考察

24時間振とう後の水中濃度-固相中濃度を両対数でプロットした(図4-3(a)~(d))。図中には、高濃度添加底質土の結果も同時に示している。加茂川河口域の底質土に関しては、収着は可逆的で分配係数はDBT、TBT共に1500~3000(L/kg)の間で、低濃度(μ gSn/L以下)域で大きくなる傾向にある。一方、港湾センター底質土は、収着は不可逆的で24時間振とう後の分配係数は吸着平衡でDBT、TBT共に100~300、脱着平衡でDBT:300~1000、TBT:400~700となった。

TBTに関しては、数種類の底質土について同時に実験的検討を加えたUngerら¹⁾及びHarrisら²⁾の研究がある。Ungerらは海水-底質土のTBTの分配係数として、100(砂状の底質土)~8000(微細でデトリタスの多く含まれている底質土)の幅があるもの、概ね 10^3 オーダーであるとした。Harrisらは1000~1400を報告した。またCardwellら³⁾は多くの文献レビューの結果、典型的な値として3000を提案している。これらの既往の報告値と本研究の結果は一致しているものと考えられる。

UngerらはTBTの収着は可逆的であったと報告している。本研究の結果、2種類の底質土のうち1つに関しては可逆的であるが、他方では不可逆的であった。多くの他の物質について、さらに顕著な不可逆性が認められることを考慮すると、TBTの可逆性も底質土の性質に依存しているものと考えられることができる。以下、不可逆性について、亜鉛の実験結果とともに考察する。

亜鉛についても加茂川河口域の底質土を用いて、DBTやTBTと同様の実験を行った。この底質土は、DBTとTBTについては収着は可逆的であったが、亜鉛については著しい不可逆性を示した。実験結果を表4-1に示す。この不可逆性も、吸着時に比べて脱着時に分配係数が大きくなるという性格のものである。DBT、TBTの港湾センター底質土への収着の場合、吸着時と脱着時の分配係数の変化は、2~3倍の違いであったが、亜鉛の場合(表4-1)、10~1000倍の開きがある。

表4-1 海水中の亜鉛の底質土への収着

底質土の量 (g-dry)	吸着時(24hr振とう)			脱着時(24hr振とう)		
	水中濃度 (mg/L)	底質中濃度 (mg/kg)	分配係数 (L/kg)	水中濃度 (mg/L)	底質中濃度 (mg/kg)	分配係数 (L/kg)
0.1	98.1	762	7.8	0.10	740	7000
0.2	100.1	152	1.5	0.39	93	240
0.5	88.1	881	10	2.67	720	270
1.0	70.3	1060	15	8.26	810	98
2.0	38.0	1100	27	3.75	1040	280

注1) 海水中の亜鉛の初期濃度:100 mg/L

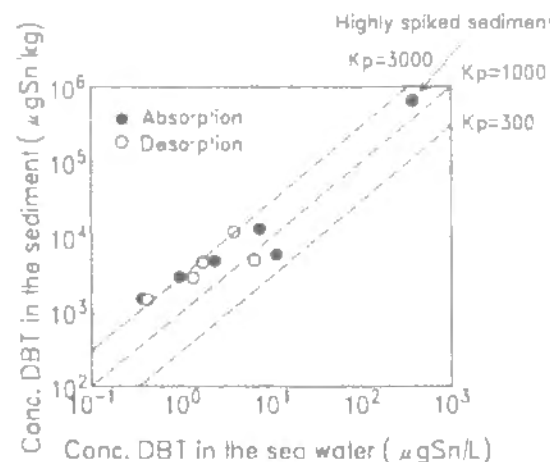
底質土中の亜鉛の初期濃度:167 mg/kg

注2) 高濃度添加底質土は以下の通りである。

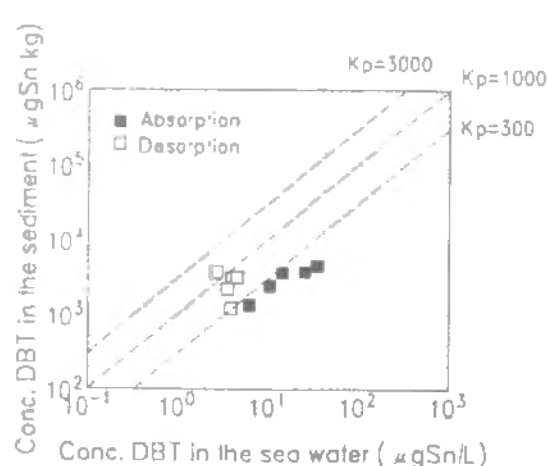
間隙水中濃度:220 mg/L

底質土中濃度:3670 mg/kg

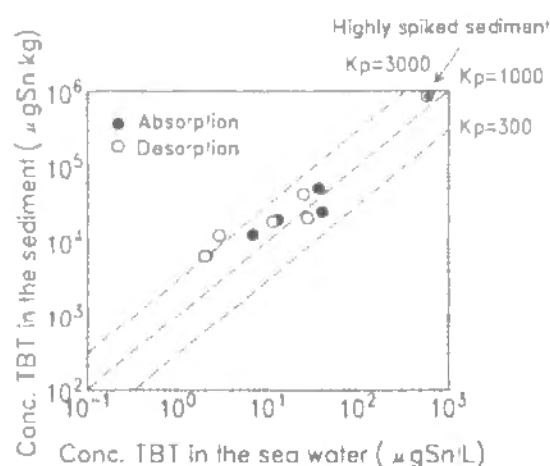
分配係数:17 L/kg



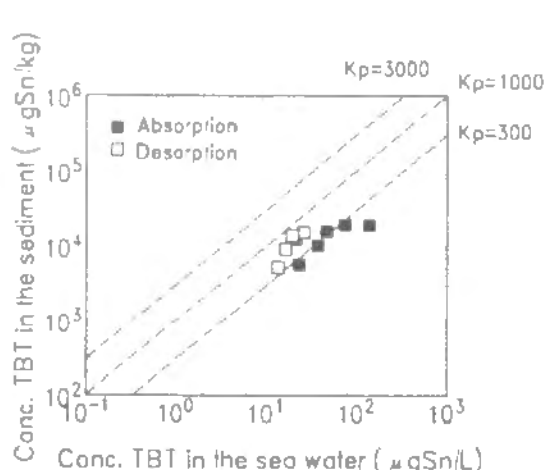
(a) DBTの加茂川河口域底質土への収着



(b) DBTの港湾センター底質土への収着



(c) TBTの加茂川河口域底質土への収着



(d) TBTの港湾センター底質土への収着

図4-3 有機スズの海水-底質系での収着

不可逆収着が観察される理由として清水⁴⁾は、吸着速度と脱着速度の違いのため、実験中に化学物質が分解・消失する（金属イオンの時には考えられない）ため、容易に収着する部分とそうでない部分があるための3点を理由として上げている。しかしここでは、底質土中に含まれている配位子となる有機物の影響があるものと推測された。天然水中の金属イオンは、しばしば配位子を伴っていることが知られている。特に底質間隙水中では、腐植から供給される有機配位子が豊富に存在する。さらに、イオン状態では底質土粒子と電気的に結合しやすいので、配位子に囲まれて電気的に中性になった状態でないと安定して間隙水中に存在できない。

観察によると、遠心分離の後に得られる上澄み液が吸着実験の後には着色しているのに対して、脱着実験の後には着色が少ない。このことは、吸着実験と脱着実験の時の液相の条件が変化していることを示している。すなわち、吸着実験時に底質土を海水で洗浄し、配位子となる有機物を含んだ洗浄液を捨ててから、新たに海水を注いで脱着実験を行ったことになる。既往の研究からも、配位子の影響を推測することができる。

Tadaら⁵⁾は河川底質土を用いて本研究の吸着実験と同じ操作を行い、吸着平衡をFreundlich式: $q=KC^{1/N}$ で表現し、 K の値として29.7~200.4、 $1/N$ の値として0.20~0.27を得た（変動は、底質土の採取地点と深さによる）。これは分配係数で考えると、水中濃度が1mg/L付近では $K_p=10\sim100$ 、水中濃度が100mg/L付近では $K_p=1\sim10$ くらいになることを示している。このことは本研究の吸着実験の結果とよく一致している。一方、Donnert⁶⁾らは飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄したカオリナイトへの亜鉛の吸着を調べ、Langmuir式で表現した。線形の領域での分配係数は1100になる。本研究の脱着実験の結果は、TadaらとDonnertらの間に位置づけられるものと考えられる。

この底質中での亜鉛の複雑な挙動に比べると、DBT、TBTは比較的有機物の影響を受けないものと推測される。また、DBTは幾分TBTよりも不可逆の度合いが強い（配位子の影響を受ける）ように見受けられる（図4-3参照）が、これは海水中でTBTよりもDBTのほうがイオン性が強いと考えられる。また、底質土の種類によって不可逆性が異なる（加茂川河口部底質土では可逆的だが、港湾センター底質土では不可逆的）のは、収着のメカニズムが、イオンの反応（イオン状態の分子が底質粒子と電気的に結合する；亜鉛イオンの場合がそれにあたる）と疎水基同士の結びつき（たとえば油の収着などがそれにあたる）のどちらが支配的になるかに依存する。TBTの場合、両方のメカニズムが働いていると考えられており、またそれぞれのメカニズムの相対的な支配度は底質土の種類によって変化するであろう。イオンの反応が支配的であれば、有機配位子の影響を受けやすくなり、これは港湾センター底質土にあたると思われる。疎水基同士の結びつきが支配的であれば有機配位子の影響を受けにくく、これは加茂川河口部底質土にあたるであろう。

4-1-3 固液分離法の検討

ところで、本実験を行うに当たって、TBT、DBTを含む懸濁液を固液分離する必要があるため、ろ紙及びろ過器具の妥当性を調べる予備実験を行っている。DBT、TBTは非常に吸着性が強いので、ろ過器具やろ紙への吸着による損失の可能性を予め調べておく必要がある。ろ過器具は、ガラス焼結フィルターでろ紙をサポートした吸引ろ過、ステンレススクリーンでろ紙をサポートした吸引ろ過、およびポリプロピレンのシリンジとポリプロピレン製の加圧式ろ過ホルダーである（すべて東洋ろ紙製）。ろ紙はセルロース系のろ紙（5C（東洋ろ紙））、様々な材質のメンブランフィルター（ニトロセルロース（東洋ろ紙）、ポリカーボネート（ミリポアー、ヌクレポアー）、テフロン（ミリポアー））とグラスファイバーろ紙（GF/A、GF/B、GF/C、GF/F（Whatman）、GA100、GS25（東洋ろ紙））である。

実験は、50 μgSn/LレベルのTBT、DBTを含む海水（予めGF/Bグラスファイバーろ紙でろ過をしている）を洗浄していないろ紙でろ過し、ろ過前とろ過後の水中濃度を調べて回収率を求めるというものである。また、ろ過器具自体での損失の可能性もあるため、ろ紙をいれずにろ過器具だけを通して実験も行っている。

ろ過器具の回収率を表4-2に示す。ステンレススクリーン吸引ろ過については実験を行わなかったが、スクリーンのメッシュは荒く、液がガラス管の中を伝っていただけなので損失はほとんどないと思われる。ガラス焼結フィルターの回収率が悪い（DBT:77%、TBT:79%）ため、ステンレススクリーン吸引ろ過か、ポリプロピレンホルダーでの加圧ろ過が好ましいと考えられた。さらに、実験で用いる液の量が数10mLと少ないことと、ろ過の直前に蒸留水で洗浄する操作の容易さから、ポリプロピレンホルダーを用いることとした。

表4-2 ろ過器具を通過させたときのDBT,TBTの回収率

ろ過器具	DBT	TBT
焼結ガラスフィルター吸引ろ過	77	79
ポリプロピレンフィルター加圧ろ過	97	89

単位：%

ろ紙への吸着損失による回収率を表4-3に示す。焼結ガラスフィルターを用いて得た数値は、焼結ガラスフィルター自身の回収率で補正し、ステンレススクリーンを用いて行った実験では特に補正は行っていない。

表4-3 各ろ紙でろ過を行ったときの海水中のDBT,TBTの回収率

ろ紙名(商標)	材質	DBT回収率	TBT回収率
5 C	セルロース	-	10-20
メンブラン	ニトロセルロース	-	34
ミリポアー	ポリカーボネート	114	55.83
ヌクレオポアー	ポリカーボネート	-	67
ポリフロン	テフロン	108	69
GA100	グラスファイバー	98	92
GS25	グラスファイバー (有機バインダー入り)	29	9
GF/A	グラスファイバー	74	71
GF/B	グラスファイバー	56	59.72
GF/C	グラスファイバー	47	78
GF/F	グラスファイバー	21.87	65.82

単位：%

セルロースのろ紙(5 Cおよびニトロセルロースメンブラン)は回収率が著しく悪かった。また、SS測定に適しているとされている有機バインダー(繊維がろ過の途中で流されないように糊が施されている)入りのグラスファイバーろ紙もTBT,DBTを大きく吸着した。プラスチック類のろ紙は、有機スズが最も吸着しないものとされているポリカーボネート製のものでも回収率が悪かった。ろ過速度の点からもグラスファイバーろ紙が最も好ましいと考えられたが、中でもGA100が最も、よい結果を残した(Whatman社のグラスファイバーろ紙は回収率の安定性に疑問があったが、東洋ろ紙社のグラスファイバーろ紙GA100は比較的品質が安定しているように思えた。この実験ではろ過の前にろ紙を洗浄していないので、全体に悪い結果となったが、予め酸で洗浄して蒸留水を通水する等の処理を施せば、使用できるろ紙の範囲は広がるであろう。)。これ以降GA100を用い、ろ過の直前に蒸留水で洗浄を行ってからろ過を行うこととした。さらに、GA100とポリプロピレンホルダーを用いて、濃度レベルの低い(0.5 μg Sn/Lまで)領域でのろ過実験を行い、十分に回収されることを確認した。

4-2 底質中の拡散

4-2-1 水-固体共存系での濃度の表示方法

底質系での化学物質の動態を考える際、底質粒子に吸着されているもの(吸着態)と、間隙水に溶けているもの(溶存態)のそれぞれに分ける必要がある。通常得られる分析値は湿状態あるいは乾状態の単位重量あたりの濃度であるが、一方環境での存在量を把握するときに便利なのは、湿状態での単位体積あたりの濃度(総濃度)である。これらの関係を明確に定式化することは環境運命に関する考察を行うに当たって大事なことである。

底質中では、溶存態濃度と吸着態濃度は吸脱着平衡に達していて次の式が成立するとする。

$$q = K_p C_p \quad (4-1)$$

ここで、

q: 吸着態濃度 (mol/kg)

K_p: 分配係数 (m³/kg)C_p: 間隙水中濃度(溶存態) (mol/m³)

である。

底質の間隙率をε(-)、底質土及び間隙水密度をρ_s(kg/m³)及びρ_w(kg/m³)とすると、バルク体積V(m³)中に存在している化学物質の量は、C_pεV + q(1-ε)ρ_sVとなる(表4-4参照)。

表4-4 底質中を間隙水と底質土の混合系と見なしたときの化学物質の濃度表示方法

	液相 (間隙水)	固相 (底質土)	合計 (間隙水と底質土の混合系)
体積	ε V (m ³)	(1-ε) V (m ³)	V (m ³)
重量	ε ρ _w V (kg)	(1-ε) ρ _s V (kg)	ε ρ _w V + (1-ε) ρ _s V (kg)
化学物質 濃度	C _p (mol/m ³)	q (mol/kg)	ε C _p + (1-ε) ρ _s q (mol/m ³)
化学物質 存在量	ε C _p V (mol)	(1-ε) ρ _s q V (mol)	ε C _p V + (1-ε) ρ _s q V (mol)

注: 任意の底質(バルク体積V(m³))中の化学物質の存在量を、間隙水中(体積εV)に存在するものと底質土中(重量(1-ε)ρ_sV)に存在するものとに分け、その合計を、全体の体積で割ると、底質中の体積基準の総濃度(下線を施した部分)が得られる。

従って次のような体積基準の総濃度と溶存態及び吸着態濃度との関係式が導かれる。

$$C_p = \frac{1}{\varepsilon + (1-\varepsilon) \rho_s K_p} C_{sed} \quad (4-2)$$

$$q = \frac{K_p}{\varepsilon + (1-\varepsilon) \rho_s K_p} C_{sed} \quad (4-3)$$

ここで、
 C_{sed} : 体積基準の総濃度 (mol/m³)
 である。

4-2-2 底質中の拡散の基礎式

底質中の化学物質の移動は、底質粒子が運動しない状態では、間隙水中の分子拡散によってのみおこる (図4-1(a))。この分子の通り道は、屈曲した毛細管の集合と見なすことができる (図4-4参照)。任意の断面で毛細管の面積は全面積の ε を占め (間隙率)、屈曲した毛細管は見かけの距離の τ 倍の経路長を持つ (屈曲率) ものとする。すると、底質中のフラックスは次のように表される。

$$(flux) = -D_i \cdot \frac{\partial C_p}{\partial z} \quad (4-4)$$

$$D_i = \frac{\varepsilon}{\tau} D_0 \quad (4-5)$$

ここで、
 $(flux)$: 底質中の化学物質フラックス (mol/(m²·sec))
 ε : 間隙率 (-)
 D_i : 内部拡散係数 (m²/sec)
 C_p : 間隙水中の溶存態化学物質濃度 (mol/m³)
 z : 距離 (m)
 τ : 屈曲率 (-)
 D_0 : 水中での分子拡散係数 (m²/sec)
 である。

同時に底質粒子への吸着が起こるときには「吸着による遅れ」が観察されることが知られている。吸着による遅れは、拡散係数が非吸着性の物質に関する拡散係数に比べて著しく小さい見かけの拡散係数 D_{app} で表現される。これは以下のよう導くことができる。

湿状態の底質の単位体積あたりの化学物質濃度 (総濃度: C_{sed}) は次の式で表される。

$$C_{sed} = (\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \rho \cdot K_p) \cdot C_p \quad (4-6)$$

底質内の任意の部分で、物質収支を考えて、

$$\Delta C_{sed}(z) \cdot \Delta z = ((flux)(z) - (flux)(z+\Delta z)) \cdot \Delta t \quad (4-7)$$

(4-4)式と(4-7)式より以下の式を得る。

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} \quad (4-8)$$

となり、(4-6)式を用いて C_{sed} を消去して整理すると次式を得る。

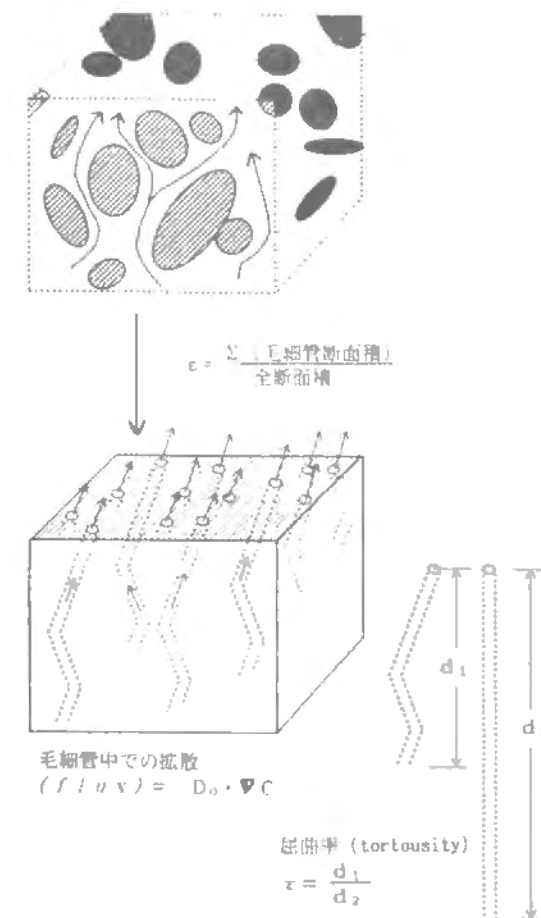


図4-4 屈曲毛細管モデル

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_i}{\alpha} \cdot \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} \quad (4-9)$$

ただし、
 $\alpha = \varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \rho \cdot K_p$
 である。

(4-9)式の D_i/α は見かけの拡散係数 (D_{app}) と呼ばれる⁷⁾もので、 α の値が大きいかほど D_{app} は D_i に比べて、著しく小さくなる。 α の値を大きく左右するものは分配係数 K_p であるため、吸着性の高いものほど見かけの拡散係数が小さくなる。

ところで、底質中の濃度表現を間隙水中濃度と吸着態濃度の両方に分けずに、総濃度を基準にとった式をつくることのできる。(4-2)式を用いて(4-9)式から C_p を消去(間隙率、固相密度、分配係数は時間と底質深さにかかわらず一定)すると、次の式を得る。

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} = D_{app} \cdot \frac{\partial^2 C_{sed}}{\partial z^2} \quad (4-10)$$

同様にして、各断面でのフラックスは、

$$(f/ux) = -D_{app} \cdot \frac{\partial C_{sed}}{\partial z} \quad (4-11)$$

と表される。この総濃度表現の式は、環境モデルの中で他のコンパートメントとの結合を図るときに、吸着態と溶存態を同時に扱うことができるので、これらの別々に取り扱う煩雑さを回避することができる。

4-2-3 底質中の拡散係数の実測例

底質中の拡散を取り扱ったいくつかの既往の研究を例にとり、前述の概念で整理を行う。ここでは寺島ら⁷⁾、Formicaら⁸⁾、天野ら⁹⁾の研究例を紹介し、それらの研究で得られた拡散係数の値を表4-5に示す。

表4-5 いくつかの物質の底質中での拡散係数

	Cd, NaCl ⁷⁾	PCB (Aroclor1242) ⁸⁾	LAS ⁹⁾
分子拡散係数(D_0)	1.5×10^{-9} (NaClの 分子拡散係数)	$4.5 \sim 7.3 \times 10^{-10}$ (Graham則(注) から推定)	
内部拡散係数(D_i)	7.6×10^{-10} (NaClで実測)		2.4×10^{-9} (実測)
見かけの拡散係数(D_{app})	$0.68 \sim 1.35 \times 10^{-11}$ (Cdで実測)	10^{-13} のオーダー (実測)	10^{-11} のオーダー (実測)
分配係数(K(L/kg))	115~311 Cdについて	1100~1300	248~313

注1) 単位はすべて(m^2/sec)である。

注2) Graham則は以下の通りである。

$$D_0 = (MW_A/MW)^{0.5} \times D_{0A}$$

MW: 対象物質の分子量

MW_A: 対象物質と類似の物質の分子量

D_{0A}: 対象物質と類似の物質の分子拡散係数

PCB (Aroclor1242) については、類似の物質として

ベンゼン($D_{0A} = 1.02 \times 10^{-10} (m^2/sec)$)を適用している。

寺島ら⁷⁾は、底質中の拡散係数を求めるのにNaClを添加した直上水(湖水)からナトリウムイオンが底質土へ浸透する様子(水中のナトリウムイオン濃度の減少)を調べて、底質内部での非吸着性物質の拡散係数(内部拡散係数)を算出した(図4-5(a)参照)。水中のナトリウムイオンの分子拡散係数が $1.5 \times 10^{-9} (m^2/sec)$ であるのに対して、底質内部での内部拡散係数は、 $0.76 \times 10^{-9} (m^2/sec)$ であった。すなわち、底質間隙水中での拡散移動は水中に比べて約半分の速度である。さらにカドミウムについて同様の実験を行い、カドミウムイオンが底質土に吸着することから、直上水から底質へ浸透する速度が遅れる減少を観察している。カドミウムイオンの底質内部での見かけの拡散係数は $0.68 \sim 1.35 \times 10^{-11} (m^2/sec)$ である。カドミウムイオンが底質粒子に吸着されることから、内部拡散係数に比べて2オーダーほど移動性が低くなっている。内部拡散係数と見かけの拡散係数の値の開きからカドミウムイオンの分配係数を算出した結果、157~311(L/kg)の値を得ている。

Formicaら⁸⁾は直上水から底質へのPCBの移動性を調べるために、底質土の直上水にPCBを添加し、直上水中の濃度変化と底質中の濃度分布を調べた(図4-5(b))。この結果を元に見かけの拡散係数を算出した。一方、PCBの拡散係数はベンゼンの拡散係数を元にGraham則で推定を行い、さらに分配係数と底質土の間隙率等から見かけの拡散係数を推定し、実測値と比較し、概ね一致していることが確認された。PCBの分配係数は1000(L/kg)程度であり、底質中の見かけの拡散係数は $0.2 \sim 1 \times 10^{-12} (m^2/sec)$ であった。

天野ら⁹⁾はLAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩)の底質中での拡散を調べるため、非攪乱状態で採取したコアサンプルの上にLASを添加した現場の水をゆっくりと注ぎ、直上水中のLAS濃度とコア中のLASの濃度分布を調べた(図4-5(c))。非攪乱状態で採取したコアサンプル中での内部拡散係数は $2.4 \times 10^{-9} (m^2/sec)$ であり、LASの見かけの拡散係数は $10^{-11} (m^2/sec)$ のオーダーであった。

これらの研究はいずれも、底質中間隙水を分子拡散によって移動する化学物質の移動速度が、底質粒子への吸着によって大幅に小さくなることを述べたものである。それぞれの研究での拡散係数に関する用語の意味が少しずつ違うので注意が必要である。特に「有効拡散係数(effective diffusivity)」の用語は化学工学の分野でははっきりした定義付けが行われている(多孔体中の非吸着性物質の拡散係数で、毛管・屈曲モデルの概念で説明される; 本論文で「内部拡散係数」と呼んでいるものと全く同じ)が、たとえばFormicaらの論文ではeffective diffusivityの表現で、ここで述べているところの「見かけの拡散係数」を意味している。また、屈曲率 τ や間隙率 ϵ の項が定義式の中に入っていないこともある。底質の場合、これら ϵ 、 τ の数値はおおむね1であるので、予め無視しているように見受けられる論文もある。従って、論文を読むときにはそこで述べられている「拡散係数」の意味は定義式から判断しなければならない。

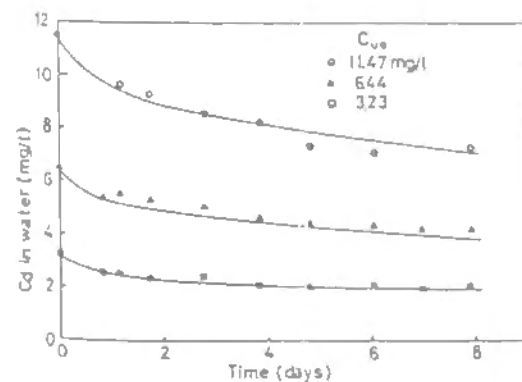
4-2-4 TBTとDBTの底質中での拡散係数

TBT及びDBTに関して、底質中の拡散係数は以下のように推定される。TBTの分子量を327(TBTC1の場合)とし、ベンゼン(分子量78; 水中の分子拡散係数 $1.02 \times 10^{-10} (m^2/sec)$)を標準物質としGraham則⁹⁾を適用すると、TBTの水中の分子拡散係数は $5.0 \times 10^{-11} (m^2/sec)$ となる。

また、間隙率 ϵ と含水率 γ は次の関係にある。

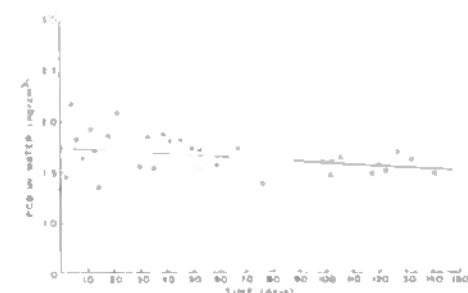
$$\epsilon = \frac{\rho_s / \rho_w}{\rho_s / \rho_w + (1 - \gamma) / \gamma^2} \quad (4-12)$$

ここで、
 γ : 含水率(-)
である。

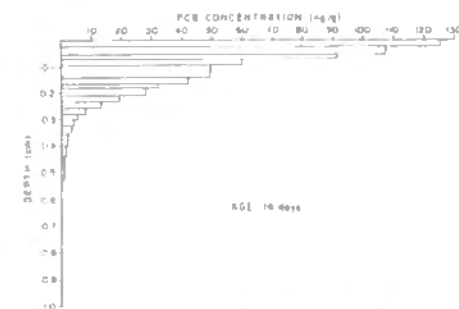


Time dependence of C_a concentration in above water
(O, Δ, □; Experimental data, —; Theoretical curve)

(a) 湖沼底質土から直上水に溶出するカドミウム（直上水中濃度）

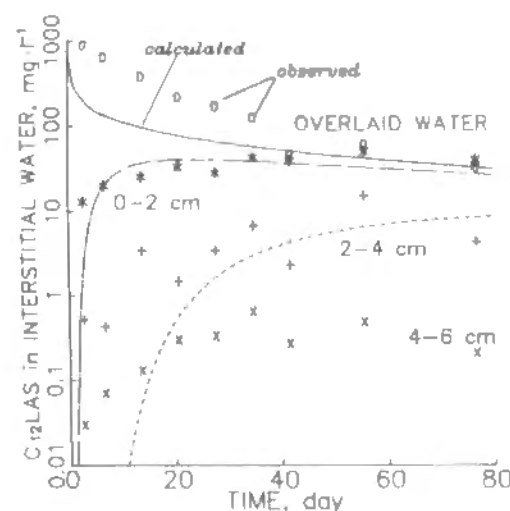


Aroclor 1242 concentration in water as a function of time
 ^{14}C content measured on whole water samples was assumed to be proportional to the 1242 content and to reflect the total in solution and on particles



PCB concentration in total sediment with depth from the water interface for sample day 14. Aroclor 1242, measured as ^{14}C on frozen slices of sediment and pore water, was assumed proportional to 1242 content. Units are nanograms of PCB per gram of total sediment

(b) 直上水から底質土へ移行するPCB
(直上水中濃度と底質中での濃度分布)



Experimental diffusion of LAS (C_{12}) in the overlaid and interstitial water, simulated by the diffusional model

(c) 非攪乱底質土から直上水へ溶出するLAS
(底質土中での濃度分布)

底質に関するパラメータの一般的な値として、表4-6に示す値を適用すると、 $\epsilon = 0.85(-)$ を得る。

表4-6 底質に関するパラメータとその設定値

パラメータ	設定値
ρ_s 底質土（固相）密度	2500 (kg/m ³)
ρ_w 間隙水（液相）密度	1000 (kg/m ³)
γ 含水率（底質内部）	0.75 (-)
γ 含水率（水-底質界面付近）	0.90 (-)

底質内部では $\tau=1$ と考えてよいので、 $D_i = 4.3 \times 10^{-11}$ (m²/sec)である。さらに、 K_p として3 (m³/kg)を代入すると、底質内部での見かけの拡散係数は、 $D_{app} = 4 \times 10^{-13}$ (m²/sec)と計算される。なお水-底質界面付近では、含水率が高くなる。界面付近での内部拡散係数推定値は、 4.8×10^{-11} (m²/sec)となる。このことについては、次節4-3で触れる。

図4-5 底質中の化学物質の拡散に関する既往の研究

4-3 水-底質界面境膜抵抗モデルでの物質移動

4-3-1 背景

水-底質の界面は、底質内部とも水中とも異なる領域である。底質内部では間隙水は運動しないが、界面より上方では水は激しい運動をしている。この両者を結び付けるのが水-底質界面であり、この界面を通過する化学物質フラックスを見積もる必要がある。最も理解しやすいフラックスの推定式は、界面での底質側と直上水側の水中濃度の差を推進力として、界面厚さ δ の間を分子拡散によって拡散するというものである。すなわち、

$$(flux) = \frac{D_0}{\delta} (C_p - C_w) = \beta (C_p - C_w) \quad (4-13)$$

ここで、

D_0 : 分子拡散係数 (m^2/sec)

δ : 界面厚さ (m)

C_p : 界面付近での間隙水中の濃度 (mol/m^3)

C_w : 界面付近での直上水中濃度 (mol/m^3)

β : 水-底質界面物質移動係数 (m/sec)

である。

この界面厚さは仮想的なものであり、実測できない。しかし、 β の値の推定は、すでに試みられている。以下、それらの研究の実験方法と解析結果を概説する。

van Raaphorstら¹⁰⁾は、非攪乱状態の底質コアサンプルの直上水に溶出するリンとカルシウムの溶出速度から、 β の値を求めた(図4-6(a))。実験では、直上水中の溶存酸素濃度を変化させたり、底質内部から表面へ向けての水のしみだし(seepage)が存在する等の異なる条件で行われた。得られた β の値は、概ね $0.3 \sim 1 \times 10^{-6} (m/sec)$ であった。

Watanabeら¹¹⁾は河川底質土を時計皿に乗せたものを数多く作り、これを水槽の中に並べた。流水中に化学物質と重金属を添加し、底質に化学物質や重金属が蓄積していく経時変化を調べ、さらに汚染されていない流水を流し、汚染底質土から化学物質や重金属が離脱する様子を調べた(図4-6(b))。この結果から得られる吸着速度定数(あるいは脱着速度定数)と用いられた時計皿の寸法から β の値を求めることができる。この結果、吸着時の β の値は $0.97 \sim 4.2 \times 10^{-6} (m/sec)$ であった。

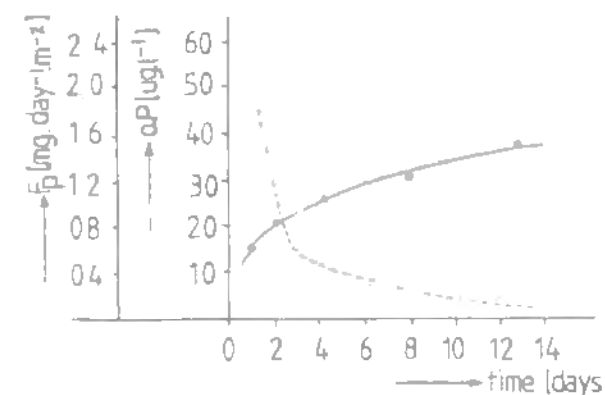
Boudreauら¹²⁾は、海洋での水-底質界面での物質移動の過程を化学工学的にモデル化することを提案し、固体-液体界面での物質移動係数が界面近傍の水の乱れの具合(摩擦速度(friction velocity)で表現される)によって変化する様子を示している(図4-6(c))。海洋底質での典型的な β の値は、 $10^{-7} \sim 10^{-6} (m/sec)$ のオーダーであると読み取れる。

このような背景から、有機スズの底質からの溶出(あるいは浸透)も(1)式でモデル的に表現できると考えられ、物質移動定数を求めるための実験を行った。このモデルの妥当性を調べるためには、物質移動が水から底質へ向かうのと底質から水へ向かう両方について起こり、そのフラックスが間隙水と水中の差に比例していることを示せばよい。また β の値が、直上水の乱れに影響されていることも示す必要がある。

4-3-2 実験

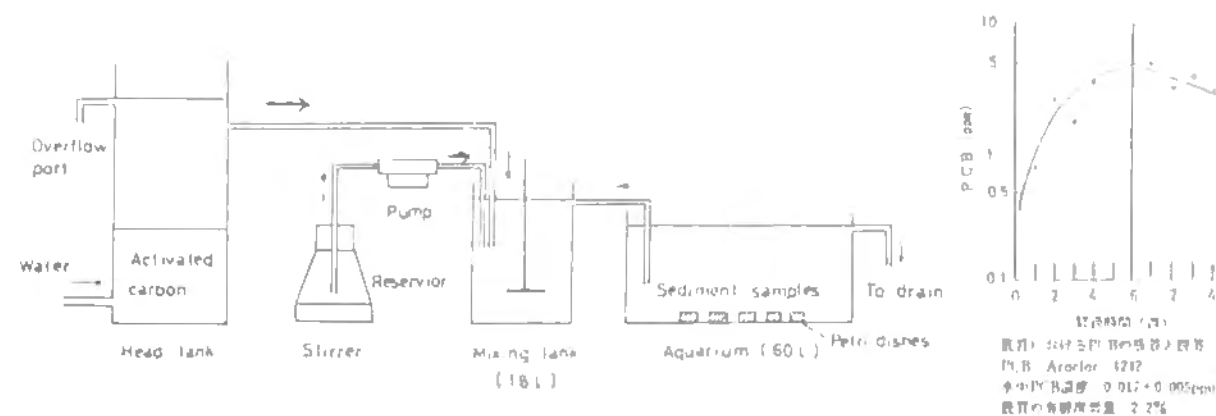
1) 実験装置

用いた実験装置を図4-7に示す。マグネチックスターラーの上に寄せられた1Lのビーカーと、ビーカーの中程の場所で固定できるステンレス製の皿(面積 $64cm^2$; 深さ $5mm$)である。ステンレス皿に底質土をのせ、これをゆっくりと海水の入った



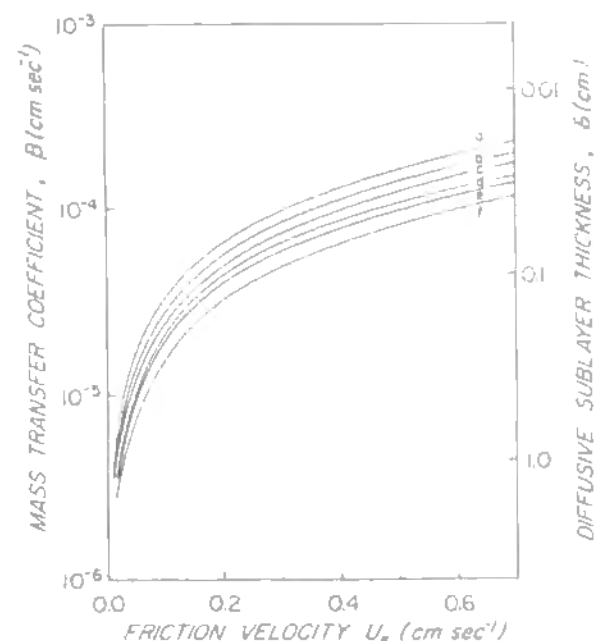
Phosphate concentration and flux (F_p) in core 3
solid line: phosphate concentration ($\mu g P.l^{-1}$)
dashed line: phosphate flux ($mg P.m^{-2}.day^{-1}$)

(a) リン、カルシウムの直上水中への溶出(直上水中濃度)¹⁰⁾



(b) 流水タンク中に設置した底質土への化学物質の吸着と脱着¹¹⁾

図4-6 境膜抵抗モデルを用いた既往の研究



Plot of the mass-transfer coefficient (β) and the thickness of the diffusive sublayer (δ) as a function of the friction velocity (U_*) calculated using the equations of table 6-2: (a) Wimbush (1976); (b) Hughmark (1975); (c) Sideman and Pinczewski (1975); (d) Deissler (1954); (e) Karstas and Gordan (1974); (f) Schink and Guzman (1977b). A Schmidt Number of 4000 was used, corresponding to a diffusion coefficient about $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. All the functions predict a diffusive sublayer about 1 mm thick for a shear velocity typical of the sea floor ($U_* = 0.1 \text{ cm/s}$, Wimbush, 1976).

(c) 摩擦速度等から計算した物質移動速度定数¹²⁾

図4-6(続き) 境膜抵抗モデルを用いた既往の研究

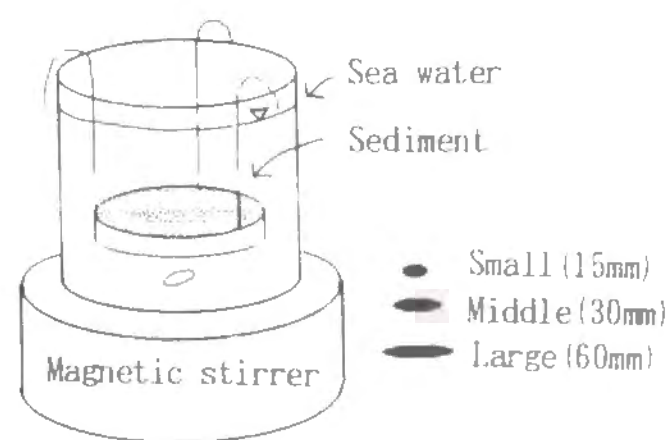


図4-7 境膜抵抗移動実験装置

ビーカー中に沈め、スターラーで水に乱れを与えてやる。この方法だと、底質を巻き上げないで完全混合の水槽をつくることができる。

2) 方法

底質→水の移動(溶出)実験は次のように行った。4-1-1で作成した高濃度添加底質土を用いる。この底質土、間隙水中のDBT、TBT及び亜鉛の濃度と、分配係数を表4-7に示す。

表4-7 作成した高濃度添加底質土中の有機スズと亜鉛濃度

	DBT	TBT	亜鉛
底質土	656 (mgSn/kg-dry)	848 (mgSn/kg-dry)	3690 (mg/kg-dry)
間隙水	369 ($\mu\text{gSn/L}$)	581 ($\mu\text{gSn/L}$)	220 (mg/L)
分配係数	1780 (L/kg)	1460 (L/kg)	17 (L/kg)

高濃度添加底質土20g(含水率約50%)をステンレス皿にのせ、試薬さじで表面をたいらにならし(厚さは2~3mmになる)、浸みだしてくる水をドライヤーで乾燥させ、1Lの海水の入ったビーカーに静かに挿入する。すぐにスターラーを回転させ、約10分後からサンプル(5mL)採取を開始する。サンプルはピペットを用い、5mLを採取する。サンプル液の有機スズ濃度と、亜鉛濃度を測定した。ステンレス皿の上部/下部での混合が十分であることは実験進行中にステンレス皿の上部/下部の亜鉛の濃度を測ることで確認した。蒸発による水量の減少を抑えるため、実験中はビーカーの上部をアルミホイルで覆った。水の乱れの状態を変化させるために、スターラーを小(15mm)、中(30mm)、大(60mm)の3種類に変えて実験を行った。

水→底質の物質移動(浸透)の実験は、有機スズを添加していない加茂川河口部底質土を用いて同様の操作を行う。ステンレス皿を挿入するとき、若干、底質土表面の粒子が浮上する。この影響を避けるため、ステンレス皿を挿入してから水が澄むまで(数時間)放置した後に、スターラーを回転させ、上部から標準物質(DBT:50(μgSn), TBT:50(μgSn), Zn:2(mg))を添加した。以降、すぐにサンプルの採取をはじめめる。採取するサンプル量は5mLとした。

用いる底質土の量と海水の量を化学物質の保持容量で比べると、以下のようになる。ここで保持容量とは、水→底質が濃度平衡に達しているときに、それぞれの相に存在する化学物質の量である。すなわち、分配係数はほぼ1500(L/kg)であると仮定すると、

水の保持容量: $V_w(\text{L})=1(\text{L})$

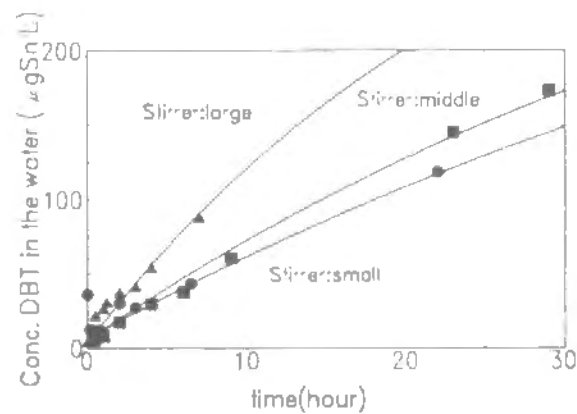
底質の保持容量: $K_p(\text{L/kg}) \cdot m(\text{kg})=1500 \cdot 0.01=15(\text{L})$

であり、底質の保持容量が水の保持容量の15倍になるので、水中濃度が変化しても底質中の濃度の変化は無視できる。

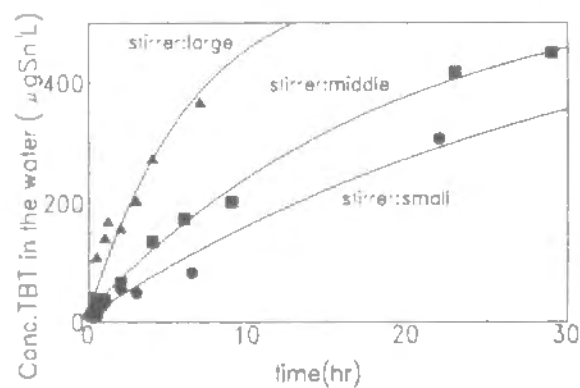
4-3-3 結果・解析

1) 結果

底質→水の移動(溶出)の実験(図4-8(a)~(c))では水中濃度が経時的に上昇し、水→底質の移動(浸透)の実験(図4-9(a)~(c))では水中濃度が減少した。また、その速度はスターラーが大きいほど速くなった。



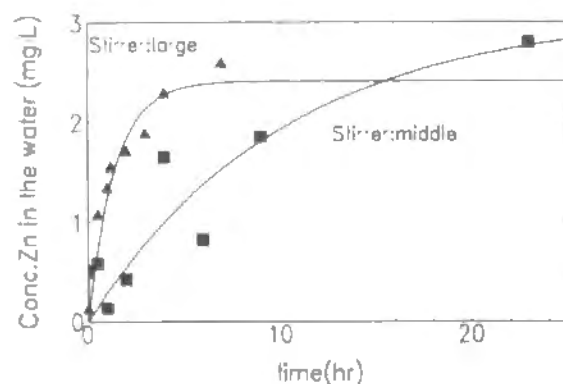
$\text{Stirrer:small } C=6.1+(369-6.1)(1-\exp(-0.0166t))$
 $\text{Stirrer:middle } C=4.9+(369-4.9)(1-\exp(-0.0206t))$
 $\text{Stirrer:large } C=3.0+(369-3.0)(1-\exp(-0.0309t))$



$\text{Stirrer:Small } C=9.9+(581-9.9)(1-\exp(-0.0309t))$
 $\text{Stirrer:middle } C=17.9+(581-17.9)(1-\exp(-0.0507t))$
 $\text{Stirrer:large } C=3.0+(581-3.0)(1-\exp(-0.151t))$

(a) 底質から直上水中に溶出するDBT

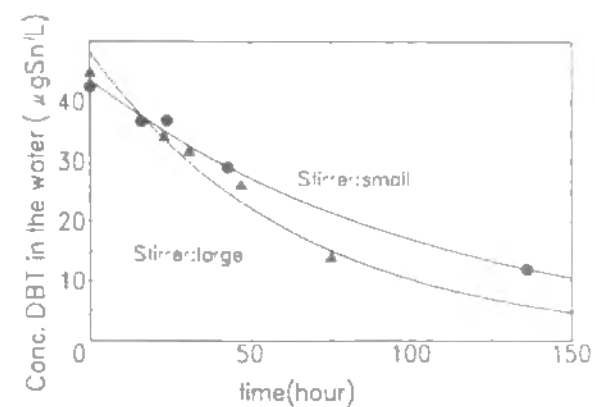
(b) 底質から直上水中に溶出するTBT



$\text{Stirrer:middle } C=3.10(1-\exp(-0.0971t))$
 $\text{Stirrer:large } C=2.41(1-\exp(-0.715t))$

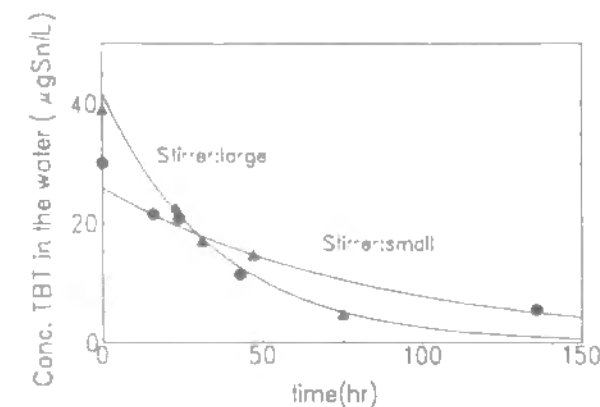
(c) 底質から直上水中に溶出する亜鉛

図4-8 底質から直上水中に溶出する化学物質



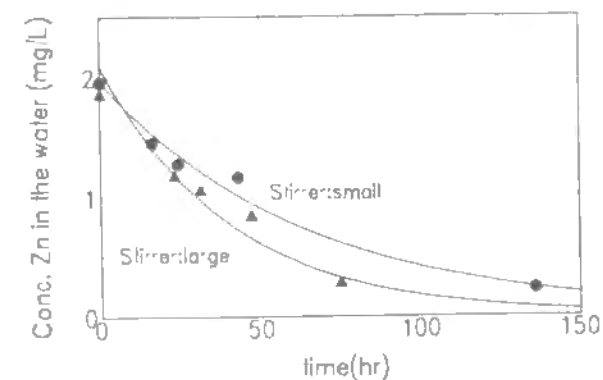
$\text{Stirrer:small } C=48.2\exp(-0.0156t)$
 $\text{Stirrer:large } C=43.6\exp(-0.0095t)$

(a) 直上水から底質へ浸透するDBT



$\text{Stirrer:small } C=41.7\exp(-0.0281t)$
 $\text{Stirrer:large } C=25.9\exp(-0.0121t)$

(b) 直上水から底質へ浸透するTBT



$\text{Stirrer:small } C=2.09\exp(-0.0249t)$
 $\text{Stirrer:large } C=1.96\exp(-0.0156t)$

(c) 直上水から底質へ浸透する亜鉛

図4-9 直上水から底質へ浸透する化学物質

2) 解析

この結果を以下のように解析する。まず、系は完全混合槽の水と濃度変化の無視できる底質からなると仮定し、底質から溶出する化学物質のフラックスは、(4-13)式で表現されるものとする。すなわち、物質収支の式は以下になる。

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = A(f/ux) = AB(C_p - C_w) \quad (4-14)$$

ここで、

V_w :水の体積 (m^3)

A :直上水と接触している面積 (m^2)

である。

図4-8の実験、すなわち底質→水への移動(溶出)実験の場合、ステンレス皿をピーカーにつけた際に底質表面あるいは巻き上がった粒子から瞬間的に脱着する有機スズがあるので、その分の濃度上昇($C_{initial}$)を、初期条件におりこんだ回帰式を適用する。すなわち、

$$C_w = C_{initial} + (C_p - C_{initial}) \cdot (1 - \exp(-\beta \cdot (A/V) \cdot t)) \quad (4-15)$$

を用いる。この式をもとに、パラメータフィッティングを行い、 β の値を算出する。パラメータフィッティングした時の係数を入れた式は、図4-8にグラフと同時に示している。しかし亜鉛の実験では、初期濃度は0であると思なせ、しかも間隙水中濃度として表4-7に示す値220(mg/L)は解析に適当でないため、 $C_{initial}$ および C_p の両方を未知数として解析している。従って、亜鉛についての回帰式は厳密にはモデルに従っていない。

パラメータフィッティングによって得られた β の値を表4-8に示す。

表4-8 底質→水の移動(溶出)での有機スズ、亜鉛の物質移動係数(β)

	亜鉛	DBT	TBT
スターラ小	no data	0.72×10^{-6}	1.4×10^{-6}
スターラ中	(4.2×10^{-6})	0.89×10^{-6}	2.2×10^{-6}
スターラ大	(31.0×10^{-6})	1.6×10^{-6}	6.6×10^{-6}

単位は (m/sec)

図4-9の実験、すなわち水→底質への移動(浸透)実験の場合は、(4-14)式を C_p はほぼ0で不変であるとして初期の水中濃度が徐々に減少するという式:

$$C_w = C_{initial} \cdot \exp(-\beta \cdot (A/V_w) \cdot t) \quad (4-16)$$

を回帰式として適用する。図4-9にグラフと同時に式を示している。

パラメータフィッティングによって得られた β の値を表4-9に示す。

表4-9 水→底質の移動(浸透)での有機スズ、亜鉛の物質移動係数(β)

	亜鉛	DBT	TBT
スターラ小	0.68×10^{-6}	0.41×10^{-6}	0.53×10^{-6}
スターラ大	1.1×10^{-6}	0.68×10^{-6}	1.22×10^{-6}

単位は (m/sec)

表4-8及び表4-9から、 β の値は直上水の乱れの程度に影響され、 10^{-6} (m/sec)のオーダーであることがわかる。この数字と、従来から報告されている他の物質に関するものと一緒に図示したものが図4-10である。従来から報告されている値と同じ範囲にあることがわかる。水→底質の移動(浸透)に比べ、底質→水の移動(溶出)のほうが、値の幅が広く(直上水の乱れの影響を受けやすい)、また β の値が大きくなる傾向にある。

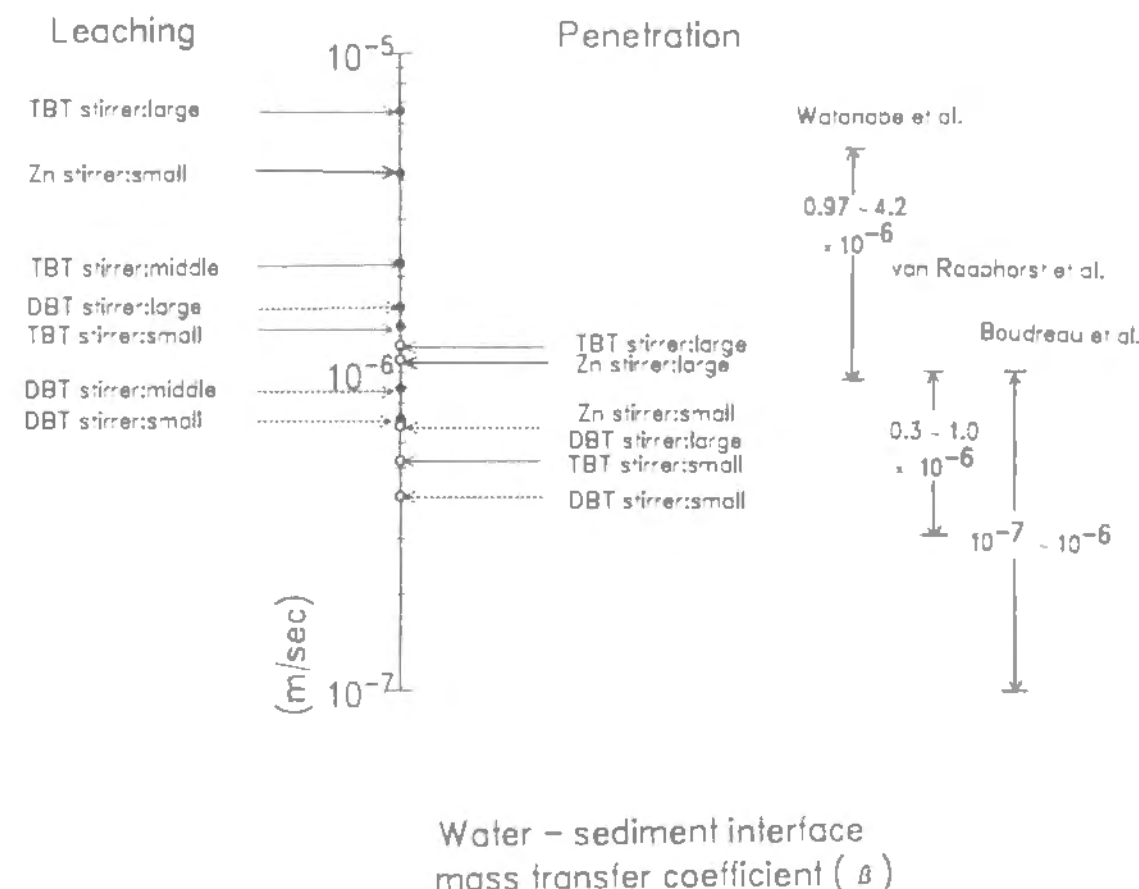


図4-10 物質移動速度定数の比較

4-3-4 考察

この結果に基づいて、以下の点について考察が必要であろう。

(1) 図4-8の実験で有機スズの水中濃度は間隙水中の濃度（表4-7参照）まで上昇するようにみられたが、(c)の実験での亜鉛の濃度上昇を見ると、間隙水中濃度（表4-7に示している値：220(mg/L)）付近まで上昇する気配がない。これは、分配係数の見積りに問題があるものと考えられる。

(2) 図4-9の実験で、水中の初期濃度が最初に添加した量よりも有意に減少していることがある。

(3) 表4-8と表4-9を見渡すと、水→底質（浸透）に比べ底質→水（溶出）のほうがβの値が大きくなっている。この理由を考察するために、界面での移動が底質内部での拡散に支配されていると仮定するモデル（拡散支配モデル）の適用を試みる。

(4) さらに、直上水の乱れが速度定数に与える影響が移動の方向で違うことを説明するために、境界抵抗（溶存態の移動）と、底質表面の粒子と直上水との収着を同時に考慮したモデルを提案し、本章の実験結果と比較する。

1) 分配係数の見積りについて

図4-8の濃度の上昇の様子は、モデル式(4-15)によると、間隙水中濃度を上限とする指数的なグラフになるはずである。DBT、TBTはそれぞれの間隙水中濃度369、581μgSn/Lを上限値とするような上昇の様子を見せているが、亜鉛については間隙水中濃度220(mg/L)（分配係数17(L/kg)）まで上昇する様子はない。亜鉛の濃度上昇の上限は図4-8(c)によるとせいぜい3(mg/L)である。亜鉛の底質土中の濃度と比較すると、分配係数にして1000~2000(L/kg)程度が適当と考えられる。

この理由は、4-1で述べたとおり（底質中に存在する有機配位子の影響で、間隙水中と、直上水中では分配係数が大きく変化する）である。分配係数として間隙水中の濃度と底質固相中の濃度との比を単純に当てはめることの不適当さを如実に表す結果となった。このような物質については、界面を通過するフラックスの推定式として(4-13)式は十分とはいえない。界面付近の分配係数を特に設定して対応するか、あるいは配位子の影響を同時に表現するモデルが必要となろう。現在のところ、配位子の影響は確認されている⁶⁾ものの、それを物質移動のモデルに組み込む試みは見あたらない。しかし、この現象は重金属の環境動態のカギを握るものであるため、今後、さらに詳しい検討が必要であると考えられる。

2) 初期収着について

図4-9を見ると、初期に添加した量が50μgSn(DBT、TBT)及び2mg(亜鉛)であるのに対して、初期の測定値が添加量の6割~9割に減少している。初期濃度の測定値の一覧を表4-10に示す。

表4-10 水→底質の移動（浸透）実験における初期の水中濃度

	DBT		TBT		Zn	
	run1	run2	run1	run2	run1	run2
添加濃度	50	50	50	50	2	2
測定値	42.5	44.7	30.0	38.8	1.96	1.85
減少率	0.15	0.11	0.40	0.22	0.02	0.08

注1：これらの値は、図4-9の各グラフのt=0の時の値と、初期添加濃度の違いを示したものである。

注2：run1とは、スターラ小を用いた実験；run2とはスターラ大を用いた実験である。

この結果より、最初に添加した化学物質が瞬間的に底質表面に吸着されていると考えられる。その程度は、もちろん底質表面の形状にも影響されるが、物質毎の違いが存在するようである。すなわち、TBTが最も瞬間的に吸着され易く、その次にDBT、亜鉛となる。このことは、底質粒子から脱着する有機スズに関する実験で得られた結果「TBTはDBTや亜鉛に比べて瞬間脱着割合が多い（次節4-4で述べる）」と比較すると興味深い。TBTはDBT、亜鉛に比べ、収着がすみやかに進むものと見なせよう。

3) 拡散支配モデルの適用の試み

表4-8および表4-9を見比べると、底質→水の移動（溶出）の際のβの値が、水→底質の移動（浸透）のβの値を上回っている。モデルの特性上、これらの値は直上水の乱れが同じであれば、同じ値をとるべきである。実験事実がこの仮説と異なる原因の一つとして、ステンレス皿にのせられた底質土内部での濃度分布の形成が考えられる。解析の前提条件として、ステンレス皿の上にのせられた底質は深さ方向に濃度分布を形成しない（すなわちほぼ一定濃度である）と見なせる（図4-5(b)）を見ても、底質表面の1mmオーダーの厚さの中で、濃度分布の形成がなされているので、ステンレス皿の上にのせられた厚さ2~3mmの底質土上でも濃度分布が形成される余裕は十分にある。従って、底質内部で濃度分布が形成され、そこでの拡散が物質移動を支配していると考えた解析を試みることは有用である。

この濃度分布の形成に基づいて、フラックスが時間と共に変化する様子を調べて拡散係数を求めるという解析は、従来から行われている。最も基本的な解析方法は、半無限領域の一端の濃度が固定されている時の解を用いる方法であろう¹³⁾。間隙水中濃度は、水→底質界面で一定(C_p^{*})、底質中での十分深いところでは濃度C_{p0}、さらに初期の濃度はすべての領域でC_{p0}であるとする。拡散方程式は次のように記述される。

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_1}{\alpha} \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} \quad (4-17)$$

境界条件および初期条件：

$$C_p = C_p^* \quad \text{at } z=0$$

$$C_p = C_{p0} \quad \text{at } z=\infty$$

$$C_p = C_{p0} \quad \text{at } t=0$$

この式を解き、水→底質界面を通過するフラックスを求めると次のようになる（Appendix 2 参照）。

$$(f/ux) = -D_1 \cdot \left. \frac{\partial C_p}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{(\alpha D_1)^{0.5}}{(\pi t)^{0.5}} (C_p^* - C_{p0}) \quad (4-18)$$

（ただし、下向き（底質の深さ方向）が正である）
直上水の濃度変化を考えた物質収支の式をたてると、

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -A \cdot (f/ux) = -A \frac{(\alpha D_1)^{0.5}}{(\pi t)^{0.5}} (C_p^* - C_{p0}) \quad (4-19)$$

となる。直上水および底質の体積が十分に大きく、C_p^{*}-C_{p0}がほとんど変化しないとすると、(4-19)式は簡単に積分できて、次式を得る。

$$C_w = C_{w0} - 2 \frac{A}{V_w} (C_p^* - C_{p0}) \frac{(\alpha D_1)^{0.5}}{\pi^{0.5}} t^{0.5} \quad (4-20)$$

ただし、
 C_{w0} : 初期における水中濃度
 である。

すなわち、(4-20)式の係数をデータからパラメータフィッティングを行い、内部拡散係数 $D_i \times \alpha$ を求めることができる。

底質→水の移動（溶出）については $C_p^* \sim 0$; $C_{p0}=581(\mu\text{gSn/L})$ （高濃度添加底質土中の間隙水中濃度）を代入し、水→底質の移動（浸透）については、 $C_p^* \sim C_{w0}$, $C_{p0}=0$ を代入する。

TBTの実験データについて、解析を行った結果を図4-11に示す。係数の値は図中に式と共に示している。このパラメータの値から、 D_i を求めることができる。なお、界面付近の底質土では含水率 $\gamma=0.90$ とし、これより $\varepsilon=0.96$, $\alpha=300$ となる（4-2-4参照）。表4-11に得られた D_i の値を一覧する。

表4-11 各実験の解析で求められたTBTの内部拡散係数の値

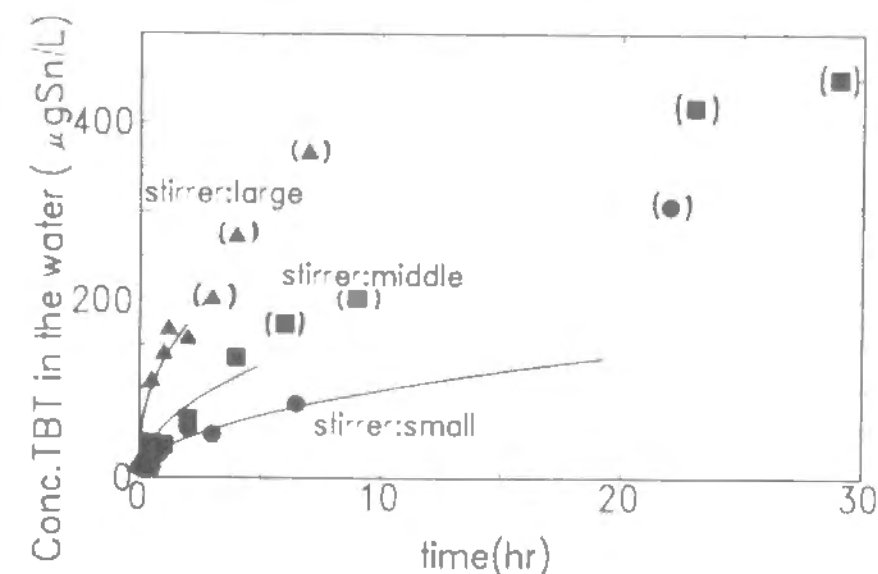
	底質→水（溶出）	水→底質（浸透）
スターラ小	0.50×10^{-10}	0.77×10^{-10}
スターラ中	1.6×10^{-10}	-
スターラ大	8.3×10^{-10}	1.7×10^{-10}

単位は m^2/sec

注) TBTC1（分子量326）の内部拡散係数の推定値は
 $0.48 \times 10^{-10} (\text{m}^2/\text{sec})$ である（4-2-4参照）

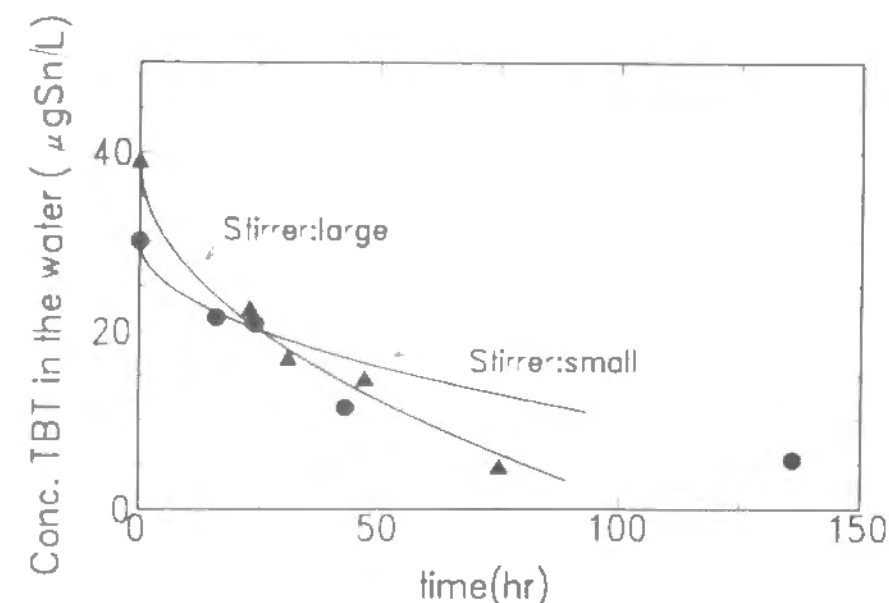
解析によって得られた内部拡散係数は、直上水の乱れによって異なり、底質→水の移動（溶出）について、 $0.50 \sim 8.3 \times 10^{-10} (\text{m}^2/\text{sec})$ 、水→底質の移動（浸透）について $0.77 \sim 1.7 \times 10^{-10} (\text{m}^2/\text{sec})$ が得られた。TBTC1の分子量等から推定した内部拡散係数の値 $0.48 \times 10^{-10} (\text{m}^2/\text{sec})$ は、底質→水の移動（溶出）で直上水の乱れが最小の時（スターラ小）の内部拡散係数と一致している。しかし、それ以外の実測値はすべて推定値を上回った。

ここで境膜抵抗モデルで得られる移動係数 β の幅と、比較する。図4-12にTBTについて得られた β および D_i の値を示す。 β で評価したときに生じた問題である「浸透より溶出の方が値が大きくなる」は、 D_i で評価することによって、改善されたものと思われる。しかし β , D_i ともに、浸透より溶出の方が直上水の乱れの影響を強く受ける（値の幅が広い）ことは、境膜モデルで表現したときと同じである。



$$\begin{aligned} \text{Stirrer:small } C &= 1.4 + 31t^{0.5} \\ \text{Stirrer:middle } C &= 1.4 + 56t^{0.5} \\ \text{Stirrer:large } C &= 9.3 + 127t^{0.5} \end{aligned}$$

(a) 底質→水の移動（溶出）の解析



$$\begin{aligned} \text{Stirrer:small } C &= 29.9 - 1.97t^{0.5} \\ \text{Stirrer:large } C &= 39.0 - 3.80t^{0.5} \end{aligned}$$

(b) 水→底質の移動（浸透）の解析

図 4-11 拡散支配モデルによる解析

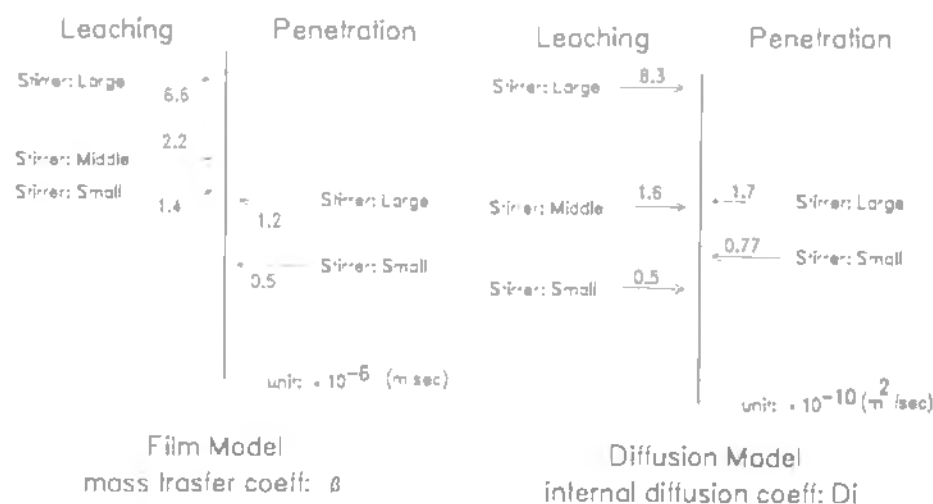


図4-12 物質移動速度定数と内部拡散係数の比較

4) 直上水と底質表面粒子との収着を考慮した物質移動モデル

β 、 D_i による評価では浸透よりも溶出の方が直上水の乱れを強く受けることを説明できない。これらは共に溶存態の輸送に着目したものである。そこで直上水と底質粒子との直接の収着を考慮したモデルを作成し、直上水の乱れが速度定数に与える影響が溶出と浸透で異なることを表現する。

このモデルの模式図を図4-13に示す。底質表面部分を、直上水の乱れが到達している部分と直上水の乱れの影響が無視できる部分に分ける。直上水の乱れが到達している部分では、溶存態濃度は直上水と等しく、粒子と直上水との収着の速度は、次のような一次式で表現されたとする。

$$\frac{dq}{dt} = -\phi (q - K_p C_w) \quad (4-21)$$

ここで、
 ϕ : 収着速度定数 (1/sec)
 である。

さらに、直上水の乱れが到達していない領域と直上水では、間隙水と直上水との濃度差を推進力とするフラックスが発生する。

$$(f/ux) = \beta^* (C_p - C_w) \quad (4-22)$$

ここで、
 β^* : 溶存態のみに注目した物質移動係数 (m/sec)
 である。

(4-22)式は(4-13)式と同じ形であるが、(4-22)式では特に溶存態の移動のみを対象にしている。すなわち、(4-13)式は表現上は溶存態の物質移動であるが、モデル中では暗黙の内に表面粒子との収着を含んでいるので、 β は総括物質移動係数として解釈できる。その点、 β^* は溶存態の移動のみに注目したものである。

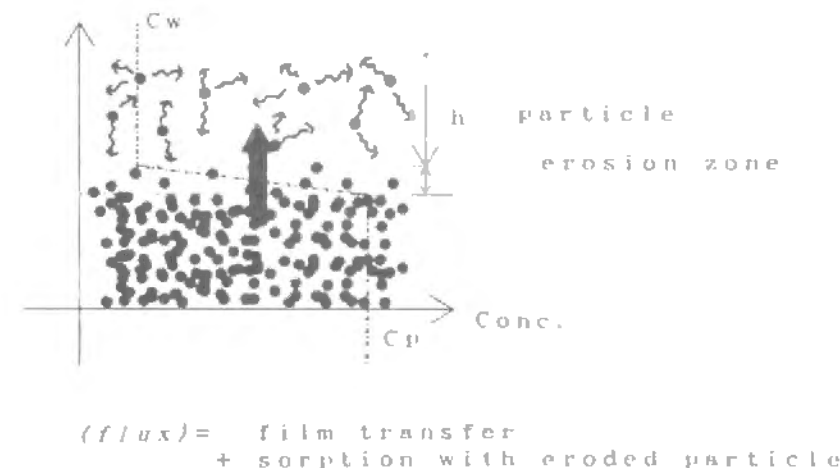


図4-13 収着—境界抵抗移動モデル

このモデルの適用として第一に行うことは、本節の解析で求めた β の値にどのような影響を与えているかを調べることである。このモデルを用いて、直上水—底質間のフラックスは次のように表現される(図4-13参照)。

$$(f/ux) = \epsilon \beta^* (C_p - C_w) + (1 - \epsilon) \rho h \phi (q - K_p C_w) \quad (4-23)$$

ここで、
 h : 直上水の乱れの到達深さ (m)
 である。

(4-23)式において間隙水中濃度 C_p と運動粒子中濃度 q は本来独立なものであるが、(4-23)式を(4-13)式と比較するため、実験の初期においては $q = K_p C_p$ であるとみなす。すると(4-23)式は、次のように簡略化される。

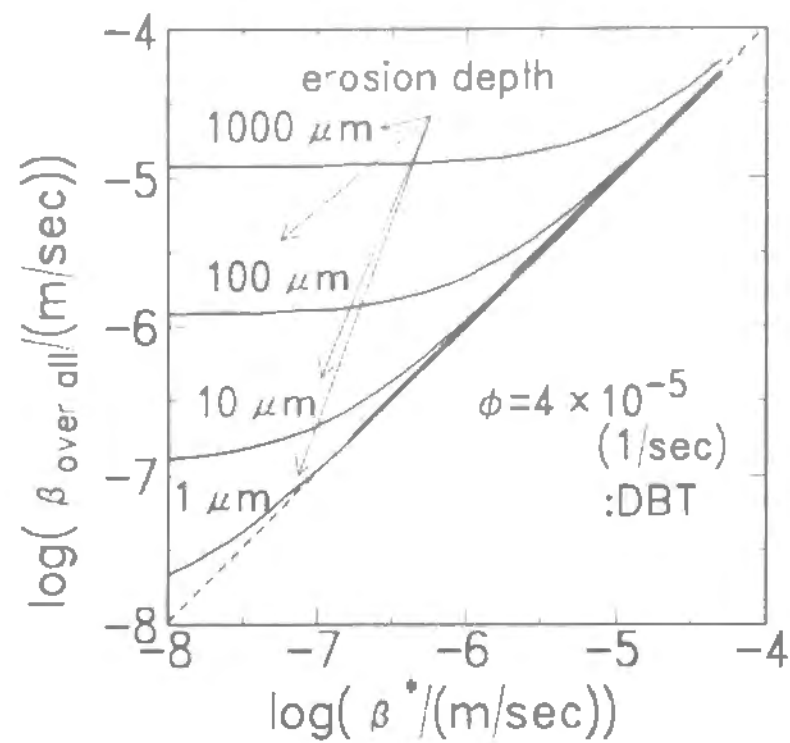
$$(f/ux) = \{ \epsilon \beta^* + (1 - \epsilon) \rho h \phi K_p \} (C_p - C_w) \quad (4-23')$$

(4-23')式は溶存態濃度の差に係数をかける形であるので、(4-13)式と同型である。従って、(4-13)式の総括物質移動係数 β は、(4-23')式の $\{ \}$ の中と比較することができる。すなわち、

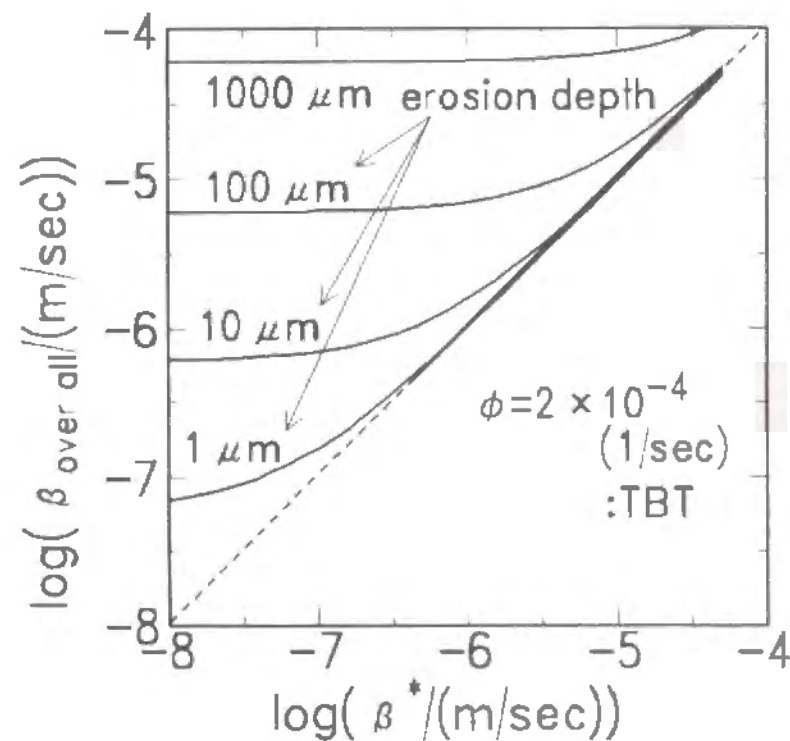
$$\beta = \epsilon \beta^* + (1 - \epsilon) \rho h \phi K_p \quad (4-24)$$

が得られる。この式は総括物質移動係数が、間隙水と直上水との間の拡散で表現される部分(境界モデル: $\epsilon \beta^*$)と、底質表面の粒子から脱着した化学物質が直上水へ直接に放出される部分 $(1 - \epsilon) \rho h \phi K_p$ に分けられることを示している。

(4-24)式から、溶存態の拡散と粒子からの脱着の β への寄与の割合を推定する。脱着速度定数 ϕ の値は、4-4で述べるが、DBTに対して 4×10^{-5} (1/sec)、TBTに対して 2×10^{-4} (1/sec)が得られている。乱れが到達する領域の深さは、直上水の乱れと底質の条件で変化するものと考えられるので、 $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ の幅で値を変化させた。試算結果を図4-14(a)(b)に示す。粒子運動領域の深さ h が一定ならば、 β^* の値が大きいほど、粒子からの脱着 $(1 - \epsilon) \rho h \phi K_p$ の寄与が小さく、逆に β^* の値が小さいほど、粒子からの脱着 $(1 - \epsilon) \rho h \phi K_p$ の寄与が大きい。また h が $100 \mu\text{m}$ あれば、DBTの場合($\phi = 4 \times 10^{-5}$ (1/sec))、粒子からの脱着だけで(間隙水からの拡散が仮に無視できるほど小さくても) β の値は 1×10^{-6} (m/sec)以上になる。TBT($\phi = 2 \times 10^{-4}$ (1/sec))に関しては、 β の値は 6×10^{-6} (m/sec)以上になる。



(a) DBTの場合



(b) TBTの場合

図4-14 収着-境膜抵抗モデルによる試算

図4-14から、 $h=10\sim100\mu\text{m}$ であれば、 β の値は $10^{-7}\sim10^{-6}$ のオーダーに納まることが読み取れる。また、実験結果と照らし合わせると、DBT（図4-14(a)）よりもTBT（図4-14(b)）の方が β の値が大きくなるのは、収着速度 ϕ がTBTの方が大きいためである。さらに、DBTよりもTBTのほうが、 β の値が直上水の乱れの大きさの変化に合わせて幅広く変化する（表4-8参照）理由も図4-14を用いて説明することができる。たとえば、 β^* の値が $1\times10^{-6}(\text{m/sec})$ の時の、 $h=10\sim100\mu\text{m}$ の幅での β の値の変化の幅を読みとると、DBTの場合よりもTBTの場合の方が β の値の変化が2倍ほど大きい。

本研究では収着速度定数 ϕ として脱着時の値だけを求め、吸着時の収着速度定数は求めていないが、このモデルと表4-8、表4-9の比較をすることによって脱着速度定数よりも小さい値になることが予測される。すなわち、底質→水の移動（溶出：脱着の過程である）に比べて、水→底質の移動（浸透：吸着の過程である）のほうが、総括物質移動係数 β が小さくなり、しかも直上水の乱れによる β の変動幅が狭い。このことは、吸着過程について考えると図4-14の両図よりも ϕ の値がさらに小さくなることを示唆していると考えられる。

本モデルを用いてもう一つ考察できることがある。解析では β の値は直上水の乱れによって一定であるとしているが、実際には実験を継続するに従って、乱れが到達する領域の粒子に収着していた化学物質は脱着によって消耗し、見かけ上乱れが到達する領域の深さが小さくなることが考えられる。実験の初期に水中濃度が0より大きい一定の濃度（数 $\mu\text{gSn/L}$ ）を示し、それから徐々に濃度が上昇していくのは、乱れが到達する領域の深さが安定してきたためである。このような現象は、実環境では無視してよいものと考えられるが、室内実験でパラメータ値を求めるときには考慮が必要である。

4-4 巻き上げられた底質土からの有機スズの脱着

4-4-1 底質の巻き上げの重要性

底質中に存在する化学物質の環境影響を評価するには、底質中の化学物質が周辺の生物に摂取される様子を調べるのが望ましい。しかしそのメカニズムの解明が困難な場合、一つの底質の評価方法として考えられるのは、底質の巻き上げにともなう、直上水中の化学物質濃度をどれだけ押し上げるかを見積もることである。

特にこのような評価が必要になるのは、底質中に存在している化学物質の量が直上水に存在している量を大幅に上回る場合である。たとえば、水-底質の分配係数が1000 (L/kg) であれば、10mの水柱と深さ数mmの底質とが同じ量の化学物質を保持していることになり、十分にこの検討の対象になる。

底質の巻き上げにともない放出される化学物質量は、間隙水中に含まれていたものが放出されるのと、底質粒子から脱着するものとの両方が考えられる。間隙水は、巻き上げられた深さに相当する分が巻き上げ直後に全て放出されるものと考えられる。脱着する化学物質は、直上水に放出された時に瞬間的に脱着するものと、その後のゆっくりとした脱着が観察されることがある。この原因は底質粒子内部での化学物質の拡散である等の提案がされている¹⁴⁾が、脱着によって直上水への放出量を見積もる目的であれば、脱着を瞬間脱着と一次脱着に分けて表現するのが实际的であろう^{15,16)}。すなわち、次の2式で表現される。

$$\begin{aligned} & \text{巻き上げられた瞬間に直上水に放出される化学物質量} \\ & = \varepsilon V_{\text{resus}} C_p + f(1-\varepsilon) V_{\text{resus}} \rho q \end{aligned} \quad (4-25)$$

ただし、
 V_{resus} : 巻き上げられた底質の体積 (m^3)
 f : 瞬間脱着割合 (-)
 である。

(4-25) 式の前項は間隙水の放出によるもので、後の項は瞬間的に脱着する部分である。また、それ以降は分配係数×水中濃度と底質中濃度の差を推進力として、一次的に脱着が起こるものとする。

$$\frac{dq}{dt} = \phi_{\text{des}} (K_p C_w - q) \quad (4-26)$$

ただし、
 ϕ_{des} : 脱着速度定数 (1/sec)
 である。

このモデル化を用いた汚染底質土の環境影響の評価は、巻き上げ時に直上水に放出される化学物質量を見積もることと、またそのフラックスを4-3で検討した定常的に直上水に放出される化学物質のフラックスと比較することである。

4-4-2 実験

巻き上げられた底質土から脱着する有機スズの量を推定するために、懸濁状態に保った系を作り、そこで溶存態の濃度の経時変化を調べて脱着量を調べる。用いた実験装置（アップフローカラム）を、図4-15に示す。高さ5cm、内径5cmの亚克力性の円筒（容量100ml）の上下両面をグラスファイバーろ紙（GA100）ではさみ、下方から上方へ海水を定量的に送る。アップフローカラム内はマグネチックスターラーで十分に攪はんされており、完全混合槽と見なせる。カラムの上部から得られた流出液は、一定時間毎に採取される。

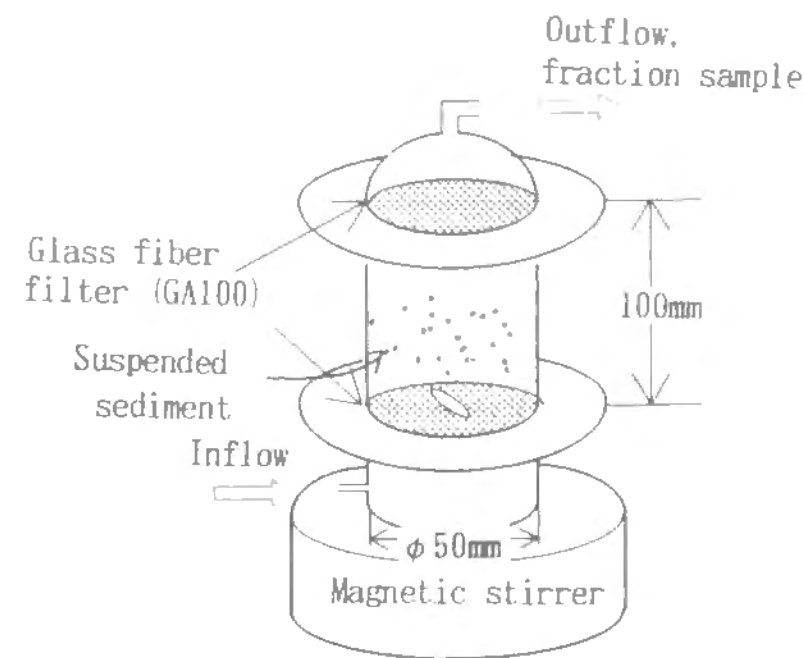


図4-15 巻き上げ粒子からの脱着を調べる実験装置

実験は高濃度添加底質土（4-1で加茂川河口底質土にDBT, TBTおよび亜鉛を添加して作成したもの）を用いて行った。カラム内に底質土を入れ、海水を通水する。送液ポンプを運転し、バイパス経路を用いて流量を測定してからカラムへ海水を送る。カラム内で液が満ちてから攪はんを開始する。流量は、26mL/min.と90mL/min.の2通りで実験を行った。得られたサンプルは試験管に採取し、亜鉛および有機スズの濃度を測定した。

4-4-3 解析方法および結果

1) 解析方法

流出液中の化学物質濃度から、底質から脱着した化学物質量を算出し、底質土粒子に残存する化学物質濃度の変化を計算する（図4-16参照）。アップフローカラム内は完全混合と見なせるため、流出液濃度と、脱着量の間に以下の式が成立する。

$$V_{\text{column}} \frac{dC_w}{dt} = -QC_w + \Phi_{\text{des}} \quad (4-27)$$

ここで、
 V_{column} : アップフローカラムの体積 (m^3)
 C_w : 水中濃度 (mol/m^3)
 Q : 海水の流量 (m^3/sec)
 Φ_{des} : 底質土粒子から単位時間に脱着する量 (mol/sec)
 t : 時間 (sec)
 である。

Given
Time averaged conc.
 $C_{m0.1}$
 $C_{m1.2}$
 $C_{m2.3}$
.
.
.
Time t_1, t_2, \dots, t_n

Derived
conc. at $t=t_1$
 $C(t=t_1/4)$
 $C(t=t_1)$
 $C(t=t_2)$
.
.
.
 $C(t=t_{n-1})$

conc. derivative at $t=t_1$
 $\frac{dC}{dt}$ at $t=t_1/4$
 $\frac{dC}{dt}$ at $t=t_1$
 $\frac{dC}{dt}$ at $t=t_2$
.
.
.
 $\frac{dC}{dt}$ at $t=t_{n-1}$

governing eq.

$$\Phi = V \frac{dC}{dt} - QC$$

desorbed mass
 $\Phi(t=0 \sim t_1/2)$

$$\Phi(t=t_1 - (t_1 - t_{i-1})/2 \sim t=t_1 - (t_{i+1} - t_i)/2)$$

$$i=2, 3, \dots, n-1$$

governing eq.

$$q_{i+1} = q_i - \Phi/m$$

chemical remaining ratio in
suspended sediment.

$$q/q_0(t=0)$$

$$q/q_0(t=t_1)$$

$$q/q_0(t=t_2)$$

$$q/q_0(t=t_{n-1})$$

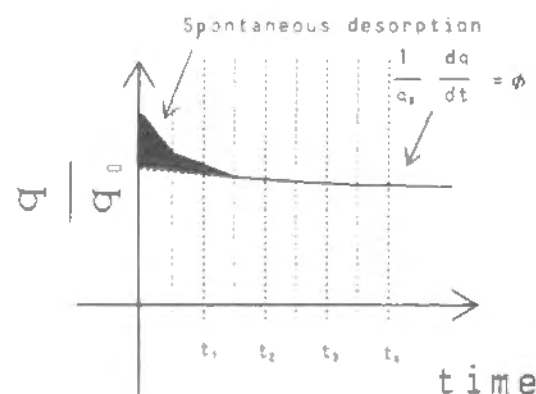
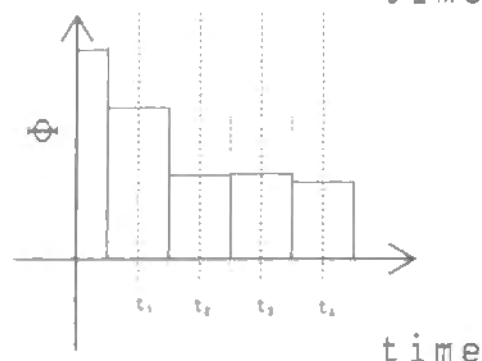
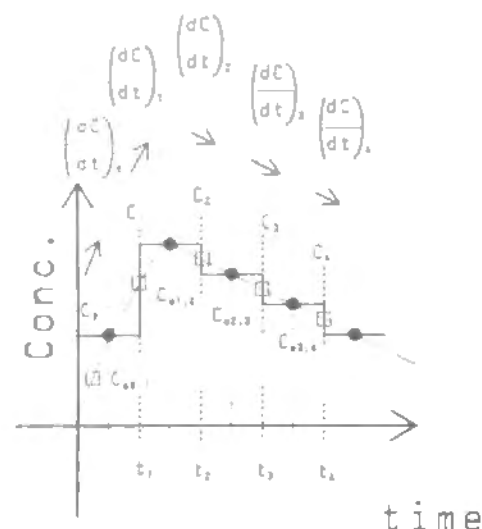


図4-16 実験結果の解析方法

カラム中で浮遊している底質土粒子中の化学物質濃度は脱着に従って低下するので、以下の基礎式が得られる。

$$\frac{dq}{dt} = -\Phi_{des}/m \quad (4-28)$$

ここで、
 q : 底質土中の化学物質濃度 (mol/kg-dry)
 m : 底質土重量 (kg-dry)
である。

実験結果で得られるのは各時刻毎の流出液中の平均濃度 (図中では、 $C_{m0.1}$, $C_{m1.2}$, $C_{m2.3}$, ... で示している) であるので、各時刻 t_1 , t_2 , t_3 , ... での流出液中濃度を算出する (図中では、 C_1 , C_2 , C_3 , ... で示している)。さらに、それぞれの時刻での微係数 (dC/dt) を求める (図4-16(a))。 (4-25) 式中の Φ を各時刻毎に算出する (図4-16(b))。浮遊している底質土粒子中に残存している化学物質濃度は、 (4-26) 式を差分表示した式で計算される。

$$q_{i+1} = q_i - \Phi_{des}/m \quad (4-29)$$

このようにして得られた各時刻の底質土中の化学物質濃度の変化をプロットすると図4-16(c)を得る。

それぞれのパラメータは以下のようにして求めることができる。一次脱着が起る領域では、 (4-26) 式と同じ形の式で表現される。

$$\Phi_{des} = -m \phi_{des} (K_p C_w - q) \quad (4-30)$$

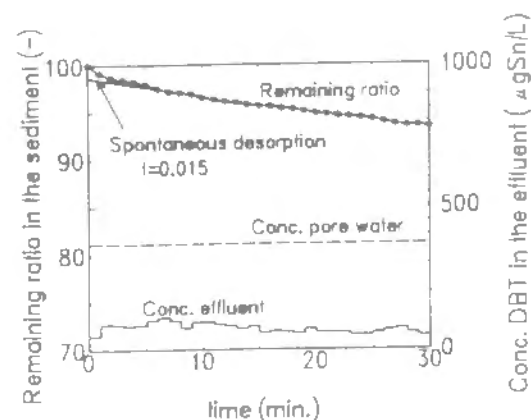
従って、 $q \gg K_p C_w$ 、かつ $q \sim \text{const.}$ であれば、

$$\frac{dq}{dt} = -\phi_{des} Q \quad (= \text{一定}) \quad (4-31)$$

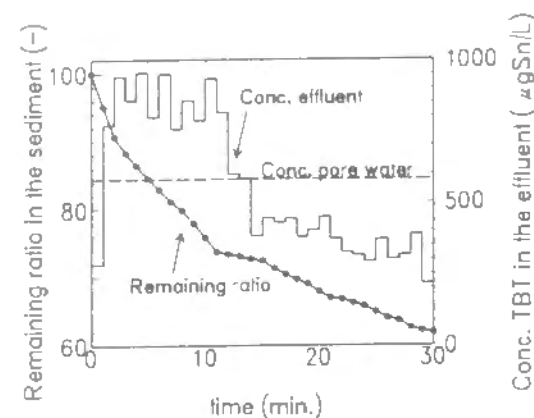
であり、これは図4-16(c)の初期を除いた曲線の傾きから読みとることができる。さらに瞬間脱着が起れば、曲線は初期の急激な傾きとそれ以降の緩やかな傾きとに分かれる。この後者の線をy軸までのばしてやれば、その切辺から瞬間脱着した割合がわかることになる (図4-16(c)参照)。

2) 実験結果とその解析

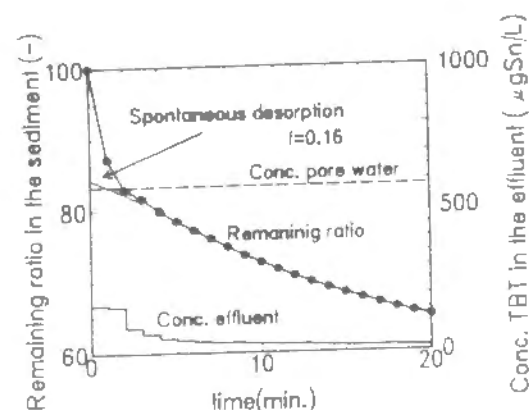
実験結果とその解析結果を図4-17(a) (DBT: 流量26mL/min.), 図4-17(b) (TBT: 流量26mL/min.), 図4-17(c) (TBT: 流量90mL/min.), 図4-17(d) (亜鉛: 流量26mL/min.) に示す。なお、流量90mL/min.の実験ではDBT及び亜鉛は濃度が低すぎたため、分析検液中で検出されなかった。各図に示しているのは、アップフローカラム流出液中の化学物質濃度 (図4-16(a)の矩形直線に相当)、および浮遊している底質土中に残存している化学物質濃度 (図4-16(c)の曲線に相当) である。また、初期の底質土中濃度を用いて、間隙水中濃度 ($=q/K_p$; 表4-7の値) を同時に各グラフに波線で示している。ただし亜鉛については、4-3の実験結果から直上水に溶出する上限濃度が約3mg/Lであるので、その値を示している。これは、脱着の推進力である $K_p C_w - q$ を $-q$ として見なすことの確認の為である。図(b) (TBT: 流量26mL/min.) では、 $C_w \sim q/K_p$ であるのでこの結果は (7) 式の解析に用いることができない。他の結果 (図(a), (b)および(d)) は流出液中濃度が間隙水中濃度を十分に下回っているため、 (4-31) 式に従う解析を行うことができる。



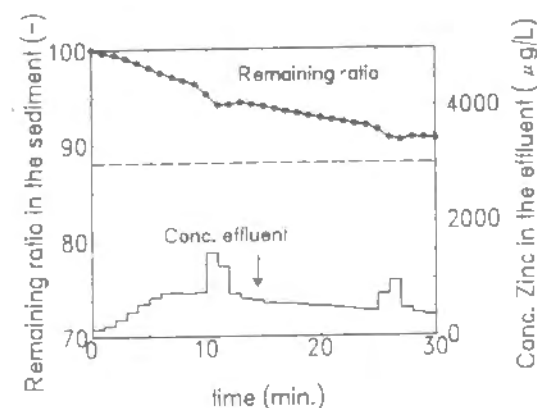
(a) DBT: 流量26mL/min.



(b) TBT: 流量26mL/min.



(c) TBT: 流量90mL/min.



(d) 亜鉛: 流量26mL/min.

図4-17 巻き上げられた粒子からの化学物質の脱着

瞬間脱着が明らかにみられたのは、DBT (図4-17(a)) 及びTBT (図4-17(c)) であった。ただし、ここで瞬間脱着としているのは、巻き上げ直後の1~2分の間にそれ以降の脱着よりも著しく大きな脱着が見られる減少を指している。また一次脱着速度定数は、初期を除いた曲線の傾きから読みとることができる。それぞれのパラメータの値を表4-12に示す。

表4-12 DBT, TBT及び亜鉛の脱着速度に関わるパラメータ

DBT		TBT		亜鉛	
f	ϕ_{des}	f	ϕ_{des}	f	ϕ_{des}
0.015	4.2×10^{-5}	0.16	2.3×10^{-4}	0	4.8×10^{-5}

f : 瞬間脱着割合 (-)

ϕ_{des} : 一次脱着速度定数 (1/sec)

化学物質の種類によって f, ϕ_{des} は異なる値をとることがわかる。表4-12に示した各パラメータの値を解説すると以下のようなになる。たとえばTBTの場合、巻き上げられて底質上粒子が直上水にふれた瞬間に、底質土に収着態として存在していたTBTの16%が溶出する。さらにその後、 2.3×10^{-4} (1/sec) (1分間に1.4%)の割合で脱着していく。TBTに比べるとDBTは瞬間脱着割合が1オーダー小さく、さらに一次脱着の速度も5分の1である。亜鉛については瞬間脱着は見られず、一次脱着速度はDBTとほぼ同じオーダーで遅い。

ここでは、 f の大きい化学物質については ϕ も大きな値をとるように見えるが、必ずしもそうではない。同様のモデルに基づき解析したトリクロロエチレンの破碎ごみや焼却灰に対する f および ϕ_{des} の値は、それぞれ0.3 (-) 及び 2.2×10^{-5} (1/sec) である^{15, 16)}。すなわちこの例の場合、初期にTBT以上の相当量 (3割) が脱着するにも関わらず、その後の一次脱着は亜鉛、DBTよりも遅い。 f と ϕ_{des} の値は収着様式に関連する¹⁴⁾ものと思われる。

4-4-4 考察

1) 瞬間的な収着 (吸着も含めた) 過程について

4-3で行った水→底質の移動 (浸透) での実験で、直上水に添加した化学物質質量に比べて初期濃度が著しく低い現象が見られた (表4-10参照)。DBTで11~15%, TBTで22~40%, 亜鉛で2~8%の減少率であった。この現象は、いわば「瞬間吸着」と解される。4-3と4-4では実験自体が全く異なるので、 f の値と減少率を直接比較することはできないが、化学物質毎の瞬間吸着割合の大小が、瞬間脱着割合の大小と一致することは注目すべきことである。すなわち、吸着、脱着共に瞬間的な過程はTBTが最も活発な挙動を行い、さらにDBT、亜鉛と続くことになる。

2) 巻き上げに伴って直上水に放出される化学物質質量

巻き上げによって直上水に放出される化学物質の量を見積もることが本節の目的である。基礎式を(4-25)式および(4-26)式として、またパラメータの値として表4-12に示した値を用いて、底質から溶存態濃度0の直上水へ進入する化学物質質量をDBT, TBT, 亜鉛の場合について試算する。この結果は、巻き上げにより直上水へ移行する最大量を与える。試算に用いる底質の条件は表4-6に示すとおりとする。また、間隙水と底質土粒子との間の分配係数をDBTおよびTBTについては $3 \text{ (m}^3/\text{kg)}$ (4-1参照)、亜鉛については $0.017 \text{ (m}^3/\text{kg)}$ (表4-7参照) とする。

巻き上げが起こる前の状態での底質全体に存在する化学物質のうち、間隙水中に含まれる割合は以下の式で表現される。

$$\frac{\text{(間隙水中に存在する化学物質量)}}{\text{(底質全体に存在する化学物質量)}} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_s K_d} \quad (4-32)$$

これを各化学物質について計算すると、DBT、TBTについては全存在量の0.3%が間隙水中に含まれていることになる。また、亜鉛については全存在量の36%が間隙水中に含まれていることになる。

巻き上げられた瞬間に間隙水中に存在していた部分と、底質上に吸着していた量の1の割合が脱着し、その後速度定数を ϕ_{des} (1/sec)とした一次脱着が起こる。この様子を計算して、図示したものが図4-18である。それぞれ、(a):DBTの場合、(b):TBTの場合、および(c)亜鉛の場合である。巻き上げられた瞬間、0~10分後、10~30分後、30~60分後、60~120分後、120~240分後に脱着する部分を全体量に占める割合で表示している。これらの化学物質毎の挙動の違いは、巻き上げられた瞬間に直上水に放出される量と、その後の一定時間経過後の脱着量で評価することができる。

TBTと亜鉛は、巻き上げられた瞬間の直上水への放出量が底質存在量の16%および36%であり、DBTの0.3%よりも著しく大きい。ただし、TBTが底質土からの瞬間脱着由来であるのに対して、亜鉛は間隙水由来である。TBTの場合は、その後の一次脱着が速く進み、4時間後には初期存在量の96%が脱着することが予想される。亜鉛とDBTでは、巻き上げが4時間継続した後に脱着する量は初期存在量の70%および50%程度であるものと考えられる。実環境で巻き上げが起これば、直上水中の濃度は押し上げられるため、一次脱着はこれほどまでには進まないであろう。このように水中濃度の変化も考慮するには、環境モデルを用いた議論が必要である。このことについては、5章で述べる。

3) 亜鉛の再吸着現象

底質中に存在する亜鉛の36%が間隙水中に存在すると述べながら、亜鉛の実験結果(図4-17(d))では初期に放出される亜鉛が見られないというのは、奇異に感じられると思うが、これは亜鉛の分配係数の特殊な挙動に起因するものと考えられる。実験では、アップフローカラム内で底質が海水と接触してから海水が満ちてサンプルが得られるまで、約5分かかる。この間に間隙水中に高い濃度で存在していた亜鉛(有機配位子に囲まれていたものと考えられる)が海水の進入で配位子を失い、底質粒子に再吸着したのと考えられる。したがって厳密には、アップフローカラムでの実験では、「急激に巻き上げられた底質からの金属の放出」をシミュレートしていることにはならない。この5分間の再吸着時間がなければ、間隙水中の亜鉛は直上水と瞬時の内に混合され、相当量の亜鉛が直上水中に放出されるはずである。

実験結果を注意深くみると、この現象が起きていることがわかる。図4-17(d)を見ると、実験開始より10~12分後および25~27分後のフラクションで流出水中の亜鉛の濃度が異常に高い。この時にアップフローカラム中で、団粒であった底質土が、破壊されたのが観察されている。この瞬間に、流出水中の亜鉛濃度が急激に上がり、しかもその後に粒子中に存在する亜鉛濃度が一時的に上昇している。これは、一度間隙水中から放出された亜鉛が、海水中で配位子を失い、粒子に再吸着したためと考えられる。

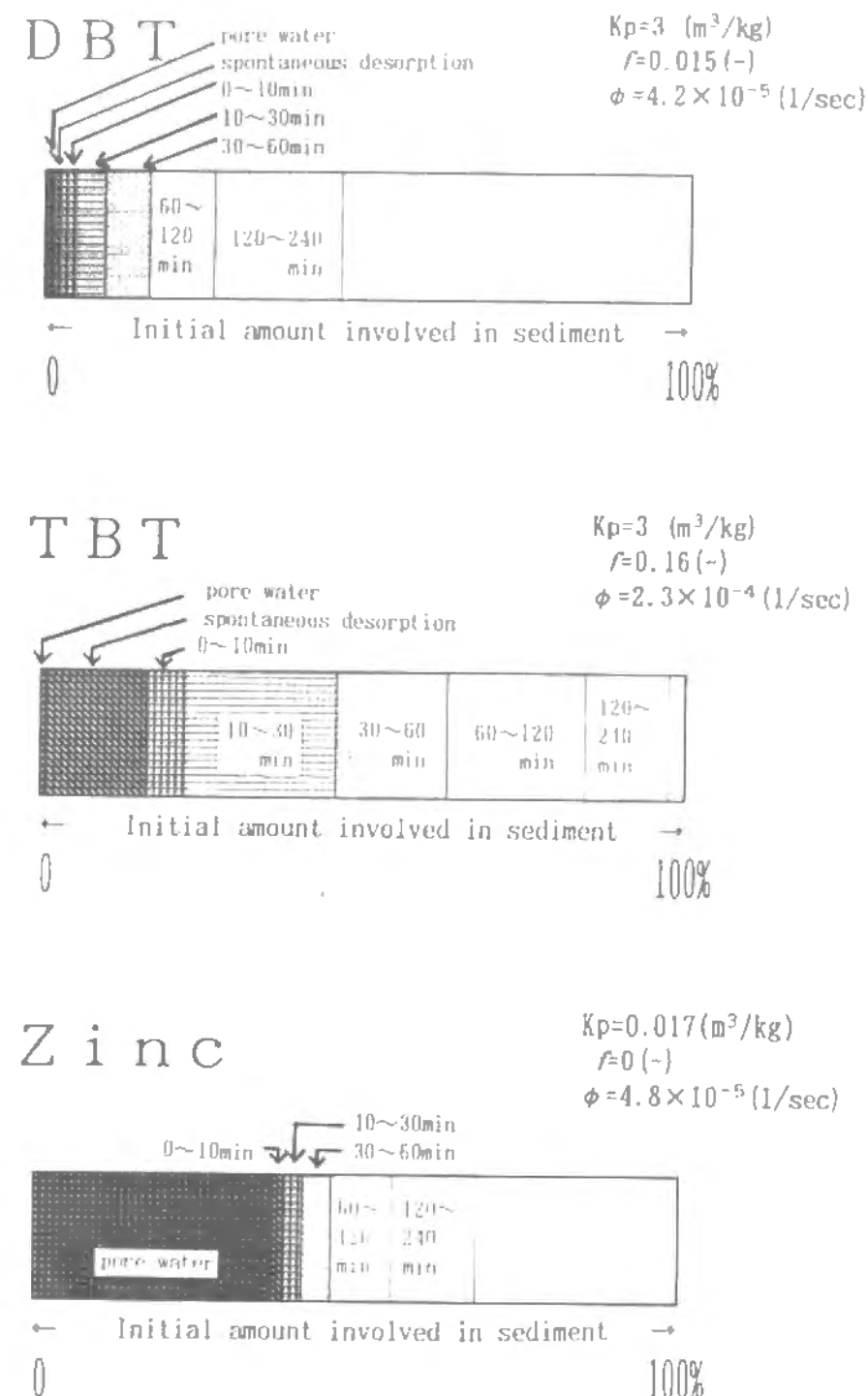


図4-18 粒子から脱着する化学物質量の初期存在量に対する割合

4-5 まとめ

水-底質系での有機スズの挙動を調べるため、水-底質土間の収着、底質中での拡散、水-底質界面での物質移動、および巻き上げられた底質土からの脱着について実験を交えて検討した。

DBT, TBTの底質土への収着の様子(可逆性、分配係数)は底質土の性質に依存する。実験に供した2種類の底質土のうち、一つは収着が可逆的で、分配係数はDBT, TBTともに1500~3000(L/kg)であった。もう片方の底質土では、収着は非可逆的で、分配係数は収着時:DBT, TBTともに100~300、脱着時:DBTが300~1000、TBTが400~700(L/kg)であった。同時に実験を行った亜鉛では、さらに著しい非可逆性を示した。これらの原因として、底質間隙水中の有機配位子の影響が考察された(4-1)。

化学物質の底質中の拡散に関して、屈曲毛細管モデルの整理を行い、TBTに適用した。収着性の高い化学物質の底質中での拡散は、「収着による遅れ」が知られている。TBTについて、見かけの拡散係数を理論式に従って、計算したところ、底質内部では 4×10^{-13} 、上層部では 4.8×10^{-11} (m²/sec)を得た(4-2)。

水-底質界面での溶存態の物質移動を境界膜モデルで表現し、物質移動係数を求める実験を行った。この値は直上水の乱れに影響される。さらに考察を深めるため、底質中の拡散が支配的であると仮定して、解析を行った。直上水の乱れが最小の時の、底質からの溶出で得られた拡散係数は、理論的に求めた拡散係数とはほぼ一致した。しかし、直上水の乱れが大きくなると、解析で得られた「拡散係数」は、理論値を大幅に上回った。これは、拡散だけでは説明のつかない輸送プロセスがあることを暗示する。そこで、底質表面の浮上した粒子と、直上水が直接の収着を行うとするモデルを作成し、試算した。直上水の乱れが底質表面の浮上粒子の厚みに影響し、これが総括的な物質移動係数を左右することが示された(4-3)。

巻き上げられた底質土粒子からの脱着を瞬間脱着と一次脱着に分けて表現し、それぞれの係数を、DBT, TBT, 亜鉛について調べた。TBTの瞬間脱着割合は、0.16(-)、一次脱着速度定数は 2.3×10^{-4} (1/sec)であり、DBT($0.015, 4.2 \times 10^{-5}$), 亜鉛($0.4, 8 \times 10^{-5}$)よりも、脱着性が高い。底質の巻き上げによって、相当量のTBTが直上水へ放出されることが示唆された(4-4)。

文献

- 1) Unger, M. A., MacIntyre, W. G. and Huggett, R. J. (1988) 'Sorption behavior of tributyltin on estuarine and fresh water sediments', *Environ. Toxicol. Chem.*, 7, 907-915.
- 2) Harris, J. R. W. and Cleary, J. J. (1987) 'Particle - water partitioning and organotin dispersal in an estuary', *Proc. Organotin Symp. Oceans'87*, Vol. 2, 1370-1374.
- 3) Cardwell, R. D. and Meador J. P. (1989) 'Tributyltin in the environment: an overview and key issues', *Proc. Organotin Symp. Oceans'89*, Vol. 2, 537-544.
- 4) 清水 芳久(1992) '有機汚染物質の土壌への収着', *衛生工学研究*, Vol. 6, 61-68.
- 5) Tada, F. and Suzuki, S. (1982) 'Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers', *Wat. Res.*, Vol. 16, 1489-1496.
- 6) Donnert, D., Eberle, S. H. and Horst, J. (1990) 'Kinetic studies on the interaction of metals between water and clay mineral' In Broekaert, J. A. C., Gucer, S. and Adams, F. (eds.) 'Metal speciation in the environment', Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- 7) 寺島泰・菅原正孝・鈴木秀男(1979) '水中重金属の底質への移動機構について', *水質汚濁研究*, Vol. 2, 89-96.
- 8) Formica, S. J., Baron, J. A., Thibodeaux, L. J. and Valsaraj, K. T. (1988) 'PCB transport into lake sediment. Conceptual model and laboratory simulation', *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, 1435-1440.
- 9) 天野耕二・福島武彦・中杉修身(1989) '湖沼底質中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の鉛直分布と季節変動について', *水質汚濁研究*, Vol. 12, 724-735.
- 10) van Raaphorst, W. and Brinckman, A. G. (1985) 'The calculation of transport coefficients of phosphate and calcium fluxes across the sediment - water interface, from experiments with undisturbed sediment cores', *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 17, 941-951.
- 11) Watanabe, N., Sato, E. and Ose, Y. (1985) 'Adsorption and desorption of polydimethylsiloxane, PCBs, cadmium nitrate, copper sulfate, nickel sulfate, and zinc nitrate by river surface sediments', *Sci. Total Environ.*, Vol. 41, 153-161.
- 12) Boudreau, B. P. and Guinasso, N. L. Jr. (1982) 'The influence of diffusive sublayer on accretion, dissolution, diagenesis at the sea floor' In Fanning, K. A. and Manheim, F. T. (eds.) 'The dynamic environment of the ocean floor', 115-145, Lexington Books, University of Miami.
- 13) 浮田正夫・中西弘・天谷満徳(1975) '底泥よりのN,P溶出量推定における種々の問題点について(1)', *用水と廃水*, Vol. 17, 1277-1290.
- 14) Weber, W. J. Jr., McGinley, P. M. and Katz, L. E. (1991) 'Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport', *Wat. Res.*, Vol. 25, 499-528.
- 15) 田中信寿・李東勲・松藤敏彦・神山桂一(1990) '廃棄物埋立層内での分解反応を伴うトリクロロエチレン輸送に関する研究', *廃棄物学会誌*, Vol. 1, 1-9.
- 16) 李東勲・田中信寿・神山桂一(1990) '廃棄物埋立層内におけるトリクロロエチレンの輸送現象に関する研究-湿潤廃棄物中のガスによる輸送並びに飽和水による輸送-', *衛生工学研究論文集*, Vol. 25, 61-70.

はじめに

化学物質の環境運命は、複数の環境相での挙動（相間移動と形態変化）を定量化して予測される。複数の環境相を同時に扱うには、コンパートメントモデルの適用が効果的である。たとえば環境を、水、大気、土壌、底質、水生生物の各相に分割し、相間での物質移動と相内での形態変化（通常、分解）を速度論方程式に表現する。この方程式は、任意の化学物質の流入に対して、任意のコンパートメント中の濃度を計算によって予測できるものである。そのため、多数の化学物質の環境残留性のスクリーニングの目的で、いくつかのパラメータ値（例えば、オクタノール-水分配係数等）さえわかれば、消費量から環境中濃度を推定するための「道具」として、位置づけられることもある。

しかしコンパートメントモデルの役割は、単に環境中の化学物質濃度を推定するだけではなく、環境中で蓄積しやすいところはどこか、分解の寄与が大きいコンパートメントはどこかなどの、環境運命の特徴（化学物質の環境的性質）を端的に表現できる側面にある。また化学物質の進入先によって環境影響が異なると考えられるが、この比較を行うにもコンパートメントモデルは有力である。本章では、これらのコンパートメントモデルの特性を生かして、TBTの環境運命の評価を行う。

コンパートメントモデルの定式化にあたって、環境相の設定、単位系の確立、濃度表示方法、相間移動のモデル表現方法等の作業を行う必要がある。これらの方法論を、Mackayら(fugacity model)およびCohenら(Spatial multimedia compartmental model)の研究と比較しながら整理する(5-1)。

TBTの環境運命を予測するための動態モデルの定式化を行い、試算に必要なパラメータの値を、前章までの考察等から推定する(5-2)。

推定されたパラメータ値の下で計算を行い、TBTの使用状況下での環境濃度、環境中での流れを予測する。さらに、水中で溶解するTBTと剥離した塗面が底質に直接沈降して進入するTBTとで、環境に与える影響の比較を行う。最後に、底質中のTBTの持つリスクを評価するために、巻き上げ時の直上水の濃度上昇と、長期にわたる底質中のTBT濃度の減衰の予測を行う(5-3)。

5-1 モデル化による環境運命の評価について

5-1-1 コンパートメントモデルによる手法

1) 概念と基礎式

環境中での化学物質の挙動を考える際、全ての環境相(environmental media)を含む系を考え、その中での動態を調べる必要がある。たとえば、生物と水あるいは土壌と大気などの接触する環境相での物質移動と、それぞれの中での形態変化を同時に表現することが必要なことは多い。これらの要求を満たすものとして、各環境相を完全混合槽と見なして環境をモデル化する方法がある。コンパートメントモデルがその代表的なものである。ここでは、このコンパートメントモデルの概念をfugacity model(Mackayら)¹⁻⁴⁾を解説することで紹介し、さらに改良の方向として提案されたSMCM(spatial multimedia compartmental model, Cohenら^{5,6)})について述べる。そして、これらのモデル化によって得られる情報は何かを考察する。

コンパートメントモデルの基本的な概念は、fugacity modelの中でtank analogyを用いて説明される^{2,3)}。図5-1に定量的注釈を加えたtank analogyを示す。まず、環境を複数のコンパートメントに分割する。次にこれらの各コンパートメントを、共通の尺度で評価できる「容器」に置き換える。そして、コンパートメント間の物質移動は、各「容器」間でつないだ抵抗のあるパイプを通して、「水位」の高いものから低いものへの移動として考える。各容器には、ドレインパイプが取り付けられてあり、これは各コンパートメント内での分解を表現する。

Chemical Emission

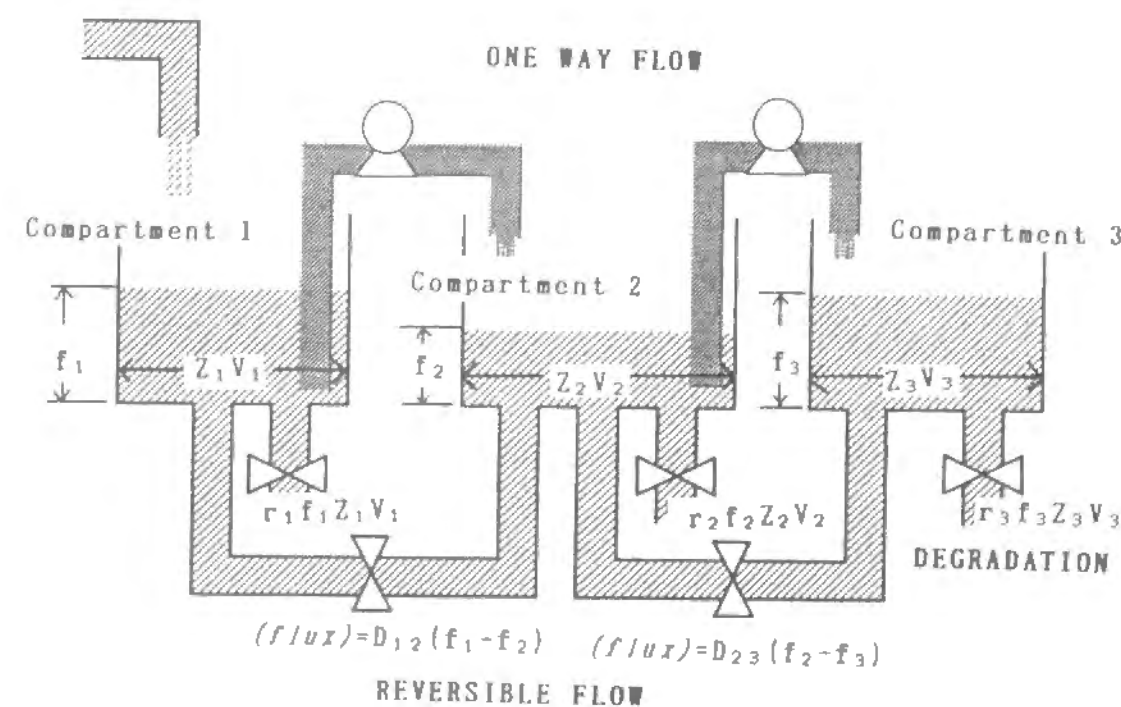


図5-1 tank analogy によるコンパートメントモデルの概念説明

このような表現方法をとるために、Mackayらは「水位」として熱力学的圧力である fugacity を用いることとした。これは、任意のコンパートメントでの濃度をそれと平衡に達する仮想的な大気コンパートメントの分圧で表現しようというものである。fugacity の定義式は、以下の通りである。

$$f_i (\text{Pa}) = C_i (\text{mol/m}^3) / Z_i (\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})) \quad (5-1)$$

ただし、

f_i : i コンパートメントでの fugacity (Pa)

C_i : i コンパートメントでの化学物質濃度 (mol/m^3)

Z_i : i コンパートメントでの fugacity capacity ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$)

である。

さらに、コンパートメント内に保持されている化学物質量は以下のように表現される。

$$M_i (\text{mol}) = C_i V_i = f_i Z_i V_i \quad (5-2)$$

ただし、

M_i : i コンパートメントでの化学物質保持容量 (Pa)

各コンパートメントでの fugacity capacity は、以下のように決定される。まず、任意のコンパートメントは、空気、水、粒子（土、底質土、エアロゾル）、生物の4つのサブコンパートメントから成立している。ただし、コンパートメントによっては含まないサブコンパートメントもある。これらの、サブコンパートメントはそれぞれ、独立な fugacity capacity を持つ²⁾（図5-2参照）。

さらに、各コンパートメントの fugacity capacity は、サブコンパートメントの fugacity capacity に体積比の重みづけをかけて足し合わせたものである¹⁾。すなわち、

$$Z_i = \sum_j \varepsilon_{ij} Z_{ij} \quad (5-3)$$

ただし、

ε_{ij} : i コンパートメント内でのサブコンパートメント j が占める体積比 (-)

である。

各コンパートメント間での物質移動は、fugacity の差を推進力としたフラックスとして表現される。ただし、大気からの沈着や水から底質への粒子の沈降などは、一方方向だけのフラックスとして取り扱う。すなわち、

$$N_{ij} = D_{ij} (f_i - f_j) \quad (5-4)$$

$$N_{i(\text{precip})} = D_{i(\text{precip})} \cdot f_i \quad (5-4')$$

ただし、

N_{ij} : i コンパートメントから j コンパートメントへ移行する化学物質量 (mol/sec)

D_{ij} : i コンパートメントから j コンパートメントへの化学物質移動速度定数 ($\text{mol}/(\text{sec} \cdot \text{Pa})$)

$N_{i(\text{precip})}$: i コンパートメントから沈着（沈降）によって、直下のコンパートメントへ移行する化学物質量 (mol/sec)

$D_{i(\text{precip})}$: i コンパートメントから沈着（沈降）によって、直下のコンパートメントへ移行する化学物質速度定数 ($\text{mol}/(\text{sec} \cdot \text{Pa})$)

である。

原則

(1) fugacity = 熱力学的圧力 (Pa)

(2) 任意の i コンパートメント中濃度 C_i (mol/m^3) と以下の関係にある。

$$f_i = C_i / Z_i$$

Z_i : fugacity capacity ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$)

(3) あるコンパートメントの化学物質の fugacity は、そのコンパートメントと平衡に達している気相中の化学物質の分圧 (Pa) に等しい。もしもそのコンパートメントが気相と接触していなくても、間隙水等を介して、間接的に平衡に達する気相の化学物質の分圧を求めることができる。

単一相中の fugacity

大気:

$$C_{\text{air}} (\text{mol/m}^3) \rightarrow f \propto P (\text{Pa}) = \left[\frac{n}{V} \right] RT \therefore Z_{\text{air}} = \frac{1}{RT}$$

↑
気体中の体積基準濃度を
状態方程式を用いて
分圧表示にする。

↑
 $C_{\text{air}} (\text{mol/m}^3)$

水:

$$C_{\text{wat}} (\text{mol/m}^3) \rightarrow f \propto P (\text{Pa}) = HC_{\text{wat}} \therefore Z_{\text{wat}} = \frac{1}{H}$$

↑
ヘンリー則を適用
ヘンリー定数の単位は
(Pa/(mol/m³))とする。

水環境中の固体 (SS および底質粒子):

$$C_{\text{partic}} (\text{mol/m}^3) \rightarrow q = C_{\text{partic}} / \rho$$

↑
体積基準濃度を慣例的に
用いられている重量基準
濃度に変換

↓
← 間隙水との収着平衡 (分配)
 $q = K_r C_{\text{wat}}$
↓
← 水中の化学物質濃度と
fugacity の関係
 $f = HC_{\text{wat}}$
↓
 $K_r \frac{f}{H} = C_{\text{partic}} / \rho$
 $\therefore f_{\text{partic}} = \frac{H}{\rho K_r} C_{\text{partic}}$
 $\therefore Z_{\text{partic}} = \frac{\rho K_r}{H}$

図5-2 fugacity capacity の概念と導出²⁾

各コンパートメントでの化学物質の形態変化は、全て一次反応式で表現されるものとする。すなわち、

$$(df_1/dt)_{\text{degradation}} = -r_1 f_1 \quad (5-5)$$

ここで、

r_1 : 分解速度定数 (1/sec)

である。

これまでに述べた fugacity model では、各コンパートメントを完全混合槽として取り扱っているが、土壌や底質に蓄積する傾向のある化学物質を取り扱う際には、これらのコンパートメントを座標軸を持つものに置き換えることが望ましい。というのは、土壌、底質内での拡散による物質移動は非常にゆっくりとしたプロセスなので、長期に渡る汚染の進行あるいは回復の様子を記述するためにはこれらの過程を盛り込んだモデルが要求されるためである。Cohenらは、大気、水を均一完全混合槽と見なし、土壌と底質に鉛直方向の座標軸を設けたコンパートメントモデル (SMCM; spatial multimedia compartmental model) を提案した⁵⁾。

大気、水の均一コンパートメント内でのサブコンパートメント間の濃度平衡やコンパートメント間の物質移動の表現は、前述の fugacity model と同様であるが、SMCM では底質および、土壌が座標軸を持っている。それぞれのコンパートメント内では、拡散および移流による物質移動がおこる。土壌について示されている式は、以下の通りである。

$$\frac{\partial C_{sm}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{sm} \frac{\partial C_{sm}}{\partial z} \right) - V_{sm} \frac{\partial C_{sm}}{\partial z} + R_{sm} + S_{sm} \quad (5-6)$$

ここで、

C_{sm} : 土壌 (soil matrix) 内での化学物質濃度 (mol/m³)

D_{sm} : 土壌内での見かけの拡散係数 (m²/sec)

V_{sm} : 土壌内での有効透過係数 (降雨等による) (m/sec)

R_{sm} : 土壌内での化学物質の単位体積あたりの分解・生成速度 (mol/(sec·m³))

S_{sm} : 土壌内での化学物質の起源強度 (環境への流入速度) (mol/(sec·m³))

である。

すなわち任意の位置での化学物質濃度の変化 (右辺第1項) は、近傍の拡散移動 (左辺第1項)、近傍での移動相による輸送 (左辺第2項)、その座標での化学物質の分解・生成 (左辺第3項) および流入 (左辺第4項) の効果を足し合わせたものである。流入項の S_{sm} は、埋められた廃棄物から漏出する化学物質を念頭に置いたものである。

座標軸を持ったコンパートメントが均一なコンパートメントと接触する部分での境界条件は、界面部分の物質収支から以下のように定義される。たとえば、土壌と大気の接触表面 ($z=0$) では次式が用いられる。

$$V_{sm} C_{sm} - D_{sm} \left(\frac{\partial C_{sm}}{\partial z} \right) = R^* \lambda^*_{sa} C_a H_{wa} + k_{a,sm} (C_a - C_{sm}/H_{sm,sa}) \quad (5-7)$$

ここで、

R^* : 沈着速度 (m/sec)

λ^*_{sa} : 捕集効率 (-)

C_a : 大気中の化学物質濃度 (mol/m³)

H_{wa} : 大気中の水相 (mol/m³) / 気相 (mol/m³) 分配係数 (-)

$k_{a,sm}$: 大気-土壌の拡散による物質移動速度定数 (m/sec)

$H_{sm,sa}$: (土壌中の総濃度 (mol/m³)) / (土壌気相中濃度 (mol/m³)) 分配係数 (-)

である。

すなわち、土壌表面から移動相 (右辺第1項) および拡散 (右辺第2項) による輸送で下方へ向かう化学物質は、大気よりの沈着 (左辺第1項) と大気と土壌表面でのガス拡散による物質交換 (左辺第2項) で補給される。当然、これらの化学物質の移動の方向については、逆方向もあり得る。

2) 単位系の整理

コンパートメントモデルの手法は、表現方法に差異が見られるものの、基本的に各コンパートメントごとに物質収支の式をたてて、連立微分方程式を解くことに帰着する。一部のコンパートメントに座標軸をもたせることも有効である。これらの概念は比較的易しいものであるが、パラメータの値を設定することが最も複雑な過程である。実験的に求めたり文献等で報告されているパラメータをモデル式に代入するときに、モデル系にふさわしい定数に変換する必要がある。これを確実に行うためには、モデル式がどのような概念の濃度換算・単位系から構築されているのかを十分に把握しておかねばならない。以下に、モデル式の濃度換算・単位系について考察を加え、本研究で構築する TBT の環境動態モデル (次節) で用いる濃度換算・単位系について述べる。

fugacity model¹⁻⁴⁾、SMCM⁵⁻⁶⁾ では、濃度、fugacity の単位はあくまで (mol/m³)、(Pa) を使い、分配係数も無次元のものがみられたり (SMCM の H_{ij} の場合)、従来から用いられている数値 (例えば分配係数) をそのまま適用できないものが散見される。従来から用いられている濃度は、大気中では体積比 (例えば、ppm (v/v)) あるいは体積基準 (例えば mg/Nm³)、水中では体積基準 (例えば、mg/L)、底質中では重量基準 (例えば mg/kg) 等のものがある。これらの従来単位は不統一であるため、そのままモデル式の中に組み込むと混乱を招く。従ってモデル式中では、一定の基準で単位を揃えた表現に変換されるのが普通である。表5-1にその概略を示す。同時に、次節 (5-2) で定式化する TBT の環境動態モデルの中で用いる濃度表現方法も示す。全ての共通点は、あらゆる単位を SI 単位系で統一するという点である。fugacity model では、fugacity を前面に押し出して全ての濃度を fugacity という基準となる評価軸へ換算するのに対して、SMCM では特に基準となる評価軸単位を持たず、あらゆるコンパートメント (サブコンパートメントを含む) での総濃度を (mol/m³) で表示し、それらの濃度換算係数を定義している。本研究の動態モデルで用いる濃度表示は、コンパートメントでの総濃度を基準として、サブコンパートメントでの濃度は、総濃度に換算係数を乗ずる方法で表現している。

これらを比較すると、次のようになろう。fugacity model の方が有利な点は、計算結果が fugacity で得られるので計算結果が視覚的に (図5-1の概念で) 理解できることである。SMCM の方が有利な点は、モデル式中で、各コンパートメントの濃度や物質移動速度定数をそのまま用いるので、モデル式を見るだけで考慮した過程がすぐにわかることである。本研究の換算方法では、モデル式をたてるときに、新たに定義する係数 (Z_i や H_{ij} などの) を導入せずに、溶存態と収着態の区別をつけることができる。また、実験的に求められているパラメータを単位を換えるだけで適用できる。しかし、モデル式を見渡すと、濃度換算用の係数が目障りではある。

表5-1 fugacity model, SMCM, 本研究での動態モデルでの濃度換算方法の比較

fugacity model	SMCM	本研究
<p>・コンパートメント内でのfugacityは等しい。</p> <p>・サブコンパートメントでの化学物質濃度は、fugacityと以下の関係を持つ。</p> $C_{air} \text{ (mol/m}^3\text{)} = Z_{air} f_{com} \quad Z_{air} = 1/(RT)$ $C_w \text{ (mol/m}^3\text{)} = Z_w f_{com} \quad Z_w = 1/H$ $C_{soil} \text{ (mol/m}^3\text{)} = Z_{soil} f_{com} \quad Z_{soil} = K_p \rho_{soil} / R$ <p>・総濃度は</p> $C_{matrix} \text{ (mol/m}^3\text{)} = 1/Z_{air} Z_{air} + \epsilon_w Z_w + \epsilon_{soil} Z_{soil} f_{com}$ $= Z_{matrix} f_{com}$	<p>・各サブコンパートメントは濃度平衡に達している。</p> <p>・各サブコンパートメント間での濃度換算係数は以下の通り、$C_i/C_j = Z_i/Z_j = H_{ij}$</p> <p>($i, j = \text{air, water, particle, biota}$) (ただし、$Z_i$はMackayらの定義したfugacity capacity)</p> <p>・総濃度は、</p> $C_{matrix} \text{ (mol/m}^3\text{)} = \epsilon_{air} C_{air} + \epsilon_w C_w + \epsilon_{particle} C_{particle}$	<p>・水相、固相の2相系でのモデルである(気相を含まない)。</p> <p>・各サブコンパートメントは濃度平衡に達している。</p> <p>・各コンパートメントの総濃度を $C_{matrix} \text{ (mol/m}^3\text{)}$ とする。</p> <p>・サブコンパートメント内での濃度は、総濃度から以下のように換算される。</p> $C_{soil} \text{ (mol/m}^3\text{)} = \frac{1}{\epsilon + \{1-\epsilon\} \rho K_p} C_{matrix}$ $C_{water} \text{ (mol/m}^3\text{)} = \frac{1}{\epsilon + \{1-\epsilon\} \rho K_p} C_{matrix}$ <p>ただし、 ϵ : 間隙率 (水が占める体積比) (-) ρ : 固相密度 (kg/m³) K_p : 分配係数 (mol/kg)/(mol/m³)</p>
<p>・物質移動の表示方法</p> <p>例) 水-底質界面でのフラックス (溶解態の濃度差を推進力とする; 4章参照)</p> $(f_{flux}) = \beta (C_p - C_w)$ $C_p = C_{adm}/H_{adm,sw}$ $sdw: \text{sediment matrix}$ $sdw: \text{sediment water}$ $C_w = C_w$ <p>従って、</p> $(f_{flux}) = \beta Z_w (f_{adm} - f_w)$ $= \eta_{adm,sw} (f_{adm} - f_w)$	<p>・物質移動の表示方法</p> <p>例) 水-底質界面でのフラックス (溶解態の濃度差を推進力とする; 4章参照)</p> $(f_{flux}) = \beta (C_p - C_w)$ $C_p = C_{adm}/H_{adm,sw}$ $sdw: \text{sediment matrix}$ $sdw: \text{sediment water}$ $C_w = C_w$ <p>従って、</p> $(f_{flux}) = \beta (C_{adm}/H_{adm,sw} - C_w)$	<p>・物質移動の表示方法</p> <p>例) 水-底質界面でのフラックス (溶解態の濃度差を推進力とする; 4章参照)</p> $(f_{flux}) = \beta (C_p - C_w)$ <p>水コンパートメントでは $\epsilon = 1$ であるので、 C_w (溶解態) = $C_{w,matrix}$ 従って、 $(f_{flux}) = \beta \left(\frac{1}{\epsilon + \{1-\epsilon\} \rho K_p} - C_w \right)$</p>

5-1-2 モデル化によって得られる情報

モデル作成によって得られる情報は何かを、モデル作成者は常に意識しておく必要がある。最も理解しやすい情報は、化学物質の環境濃度の予測である。しかし多くの場合、個々のコンパートメントへの化学物質の進入量が未知であることが多く、各コンパートメントへの進入量の設定値次第で、計算結果が大きく変動する。逆にいえば「数値合わせ」が容易なわけで、環境濃度の推定が、見かけ上できていても、それはモデル化によって得られる有用な情報であるとはいえない。

化学物質の進入量が既知の場合に、化学物質の環境中濃度を予測することが目的ならば、移流パラメータを最も重要視し、相間移動、分解等の項は無視できる程度になることも多い⁷⁾。例えば新たに汚染物質発生源が作られるときに行われる環境アセスメントがこれにあたる。環境アセスメントのモデル作成・影響予測の作業は、煙突あるいは放流口から放出される化学物質の任意の地点の希釈の程度を予測するようなものである。

しかし一般的にいて、化学物質の環境運命を予測するための環境動態モデルの目的は、化学物質の「環境的性質」を調べること、言い替えると各コンパートメントが化学物質の運命にとってどのような役割をしているのかを調べることである。「環境的性質」とは、環境での挙動の特徴を示す。例えば、蓄積しやすいコンパートメントがどこになるのか、環境での分解は主としてどのコンパートメントで起こっているのかなどの情報である。この情報は、個々の実験系だけでは十分には把握できない。例えばある化学物質の気相での光分解性が著しく高くても、環境中の化学物質のほとんどが光の関与しない底質中に遍在するのであれば、「環境的性質」として気相での光反応が分解シンクであると結論できない。一方、分解の半減期が速くなくても、化学物質の保持量が大きいコンパートメントがモデル計算によって分解シンクとして新たに認知されることもある。このことから、fugacity modelとSMCMの両者とも、環境汚染化学物質のスクリーニングを目的とした位置づけがなされている¹⁻⁶⁾。

さらにコンパートメントモデルの特徴として、微分方程式の「足し合わせの原理」が適用できる点がある。化学物質の環境進入量が多くの場合に不明であることは先に述べたが、モデルを用いれば各コンパートメントに一定量が進入したときに、各コンパートメントでの濃度上昇にどれくらい寄与するのかが計算できる。同時に、各コンパートメントに進入する化学物質の個別の運命を計算することができ、それぞれの環境での半減期がわかる。このことは、同じ量の化学物質が環境に放出されるときでも、その放出先によって環境に与える影響(生物が受けるリスク)に違いが起きることを示す。

5-2 TBTの環境動態モデル

5-2-1 評価環境と基礎式

船底塗料に使用されるTBTの環境運命を評価するための環境動態モデルを作成する。評価環境としては、沿岸海域を考え、水深10mの海域を考える（図5-3）。各コンパートメントの体積を計算しやすいように、水域面積は1km×1kmとする。従って、「水コンパートメント」の体積は、 $1 \times 10^7 (\text{m}^3)$ となる。また底質は、鉛直方向に座標軸を持つものとする。これは、長期的な汚染の進行あるいは回復を考えるためには、底質の界面付近とそれよりも深い部分とは別に考えられるべきだからである。底質の界面付近は、濃度勾配に従って化学物質が移動するというよりは、小さな巻き上げ沈降サイクルのために、濃度が均一な部分があると考えられる。この部分を「浮泥層コンパートメント」として定義する。さらに、底質の浮泥層より深い部分（鉛直方向に座標軸を持つ）については、「底質下層部コンパートメント」として定義した。

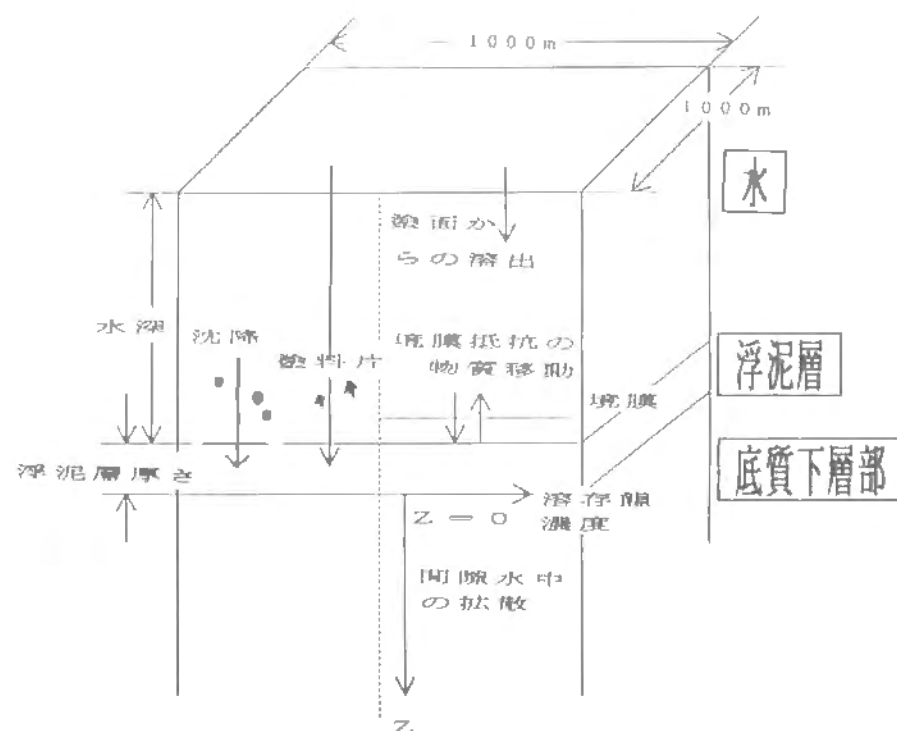


図5-3 TBTの環境動態モデルで設定する評価環境

水コンパートメントは、特に区分けは行わない。TBTの環境運命に対して、水深は光分解性に関わることであるが、これは水中での半減期を生物分解と光分解の両方を足し合わせたものとして対応する。表面ミクロ層(surface microlayer)は、しばしばTBTの蓄積が見られるが、その保持量は直下の水中に比べると小さく、またそこでの消失プロセス（光分解および揮散）も、水コンパートメントでの分解として同時に取り扱うことができる。

浮泥層コンパートメントの定義及び性質は以下の通りである。

- (1) 厚さ方向について、間隙率、固相密度、固-液分配係数そしてTBT濃度は不変である。
- (2) 間隙水と固相の収着平衡が成立している。

底質下層部コンパートメントの定義及び性質は以下の通りである。

- (1) 深さ方向について、間隙率、固相密度、固-液分配係数は不変である。
- (2) 間隙水と固相の収着平衡が成立している。
- (3) Z方向の濃度勾配に従って物質移動が生じる。

全てのコンパートメントは、水と粒子を含み、それぞれの相に存在する化学物質の濃度は、そのコンパートメントの総濃度と以下の関係にある。

$$C_{sol} = \frac{1}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho K_p} C \quad (\text{mol/m}^3) \quad (5-8)$$

$$C_{sorb} = \frac{K_p}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho K_p} C \quad (\text{mol/kg}) \quad (5-9)$$

ここで、

C : 総濃度 (mol/m^3)

C_{sol} : 溶存態濃度 (mol/m^3)

C_{sorb} : 収着態濃度 (mol/kg)

ε : コンパートメント中の水の占める体積比（間隙率）(-)

ρ : 固相乾燥密度 (kg/m^3)

K_p : 分配係数 ($(\text{mol/kg})/(\text{mol/m}^3)$)

である。

この関係式は、水、浮泥層、底質の全てのコンパートメントに適用される。また、モデルの基礎式には(5-8)式、(5-9)式の左辺の項はそのまま用いず、全てのコンパートメントの総濃度に換算係数をかけた状態で用いる。

それぞれのコンパートメント間でのTBTの移動プロセスは表5-2に示す。水-浮泥層間では、溶存態濃度の濃度差を推進力としたフラックスが生じる（4章参照）。このフラックスは、両方向に向かうことのできる可逆な過程である。また、水から浮泥層への一方的な輸送として、SSの沈降に伴う輸送を考える。底質下層部内部では、溶存態の濃度勾配に従った物質移動がおこる。なお、浮泥層と底質下層部の界面では、溶存態濃度が等しい（境界条件）。各コンパートメントでの分解は、全て一次式で表現されるものとする。

化学物質の進入は、水コンパートメントと浮泥層コンパートメントに起こるものとする。

以上のことからTBTの環境動態モデルの定式化を行った。表5-3に基礎式を示す。

表5-2 各コンパートメント間での移動プロセス

	溶存態の輸送	吸着態の輸送	分解	系外流出
水コンパートメント	コンパートメント内では完全混合		$r_w V_w C_w$	$Q C_w$
水→浮泥層の 方向を正とする	$-\beta A \left(\frac{1}{\varepsilon_{m1} + (1 - \varepsilon_{m1}) \rho_{m1} K_p} C_{m1} - C_w \right)$ (溶存態濃度の差を推進力とする物質移動)	$m_{dep} A K_p C_w$ (SSの沈降によって輸送される)		
浮泥層コンパートメント	コンパートメント内では完全混合		$r_{m1} V_{m1} C_{m1}$	起こらない
浮泥層→底質 下層部の方向 を正とする	$-A D_{app} \frac{\partial C_{sed}}{\partial z} \Big _{z=0}$ ($z=0$ の部分での拡散フラックス)	粒子の移動は考えない		
	境界域では、浮泥と底質中の溶存態濃度が等しい			
底質下層部 コンパートメント	$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C_{sed}}{\partial z^2}$ (吸脱着平衡下での隙間水中の拡散)		$r_{sed} C_{sed}$	起こらない

表5-3 環境動態モデルの基礎式

水コンパートメント

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -\beta A \left(C_w - \frac{1}{\varepsilon_{m1} + (1 - \varepsilon_{m1}) \rho_{m1} K_p} C_{m1} \right) - m_{dep} A K_p C_w - r_w V_w C_w - Q C_w + I_w$$

浮泥層コンパートメント

$$V_{m1} \frac{dC_{m1}}{dt} = \beta A \left(C_w - \frac{1}{\varepsilon_{m1} + (1 - \varepsilon_{m1}) \rho_{m1} K_p} C_{m1} \right) + m_{dep} A K_p C_w + A D_{app} \frac{\partial C_{sed}}{\partial z} \Big|_{z=0} - r_{m1} V_{m1} C_{m1} + I_{m1}$$

底質下層部コンパートメント

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C_{sed}}{\partial z^2} - r_{sed} C_{sed}$$

境界条件

$$\frac{1}{\varepsilon_{m1} + (1 - \varepsilon_{m1}) \rho_{m1} K_p} C_{m1} = \frac{1}{\varepsilon_{sed} + (1 - \varepsilon_{sed}) \rho_{sed} K_p} C_{sed}$$

ただし、

$$D_{app} = \frac{1}{\varepsilon_{sed} + (1 - \varepsilon_{sed}) \rho_{sed} K_p} \frac{\varepsilon_{sed}}{\tau} D_0$$

使用記号

- A : 評価環境の面積 (m²)
- V_w : 水コンパートメント体積 (m³)
- V_{m1} : 浮泥層コンパートメント体積 (m³)
- C_w : 水中TBT濃度 (mol/m³-water)
- C_{m1} : 浮泥層中TBT総濃度 (mol/m³-muddy layer)
- C_{sed} : 底質下層部TBT総濃度 (mol/m³-sediment)
- ε_{m1} : 浮泥層での間隙率 (-)
- ε_{sed} : 底質下層部での間隙率 (-)
- τ : 底質下層部での屈曲率 (-)
- ρ_{m1} : 浮泥層での固相密度 (kg-solid/m³-solid)
- ρ_{sed} : 底質下層部での固相密度 (kg-solid/m³-solid)
- m_{dep} : 単位面積当りのSS沈降量 (kg-SS/(m²・sec))
- Q : 水の系外との交換量 (m³/sec)
- β : 水-浮泥層間の物質移動速度定数 (m/sec)
- K_p : 水-固相間の分配係数 ((mol/kg-solid)/(mol/m³-water))
- r_w : 水中でのTBT分解速度定数 (1/sec)
- r_{m1} : 浮泥層でのTBT分解速度定数 (1/sec)
- r_{sed} : 底質下層部でのTBT分解速度定数 (1/sec)
- I_w : 水中に進入するTBT量 (mol/sec)
- I_{m1} : 浮泥層に進入するTBT量 (mol/sec)
- D_{app} : 見かけの拡散係数 (m²/sec)
- D₀ : 分子拡散係数 (m²/sec)
- z : 底質内での座標
(浮泥層-底質の界面がz=0, 下方向が正) (m)
- t : 時間 (sec)

5-2-2 パラメータの値

パラメータは大きく分けて、評価環境に関するものと化学物質に特有のものにわけられる。評価環境に関するもののうち、コンパートメントの体積、コンパートメント間の接触面積等は図5-3に示した評価環境の寸法から計算される。

ここで新たに設定するのは、

- (1) 浮泥層の厚み（これは評価環境の寸法にあたる）。
- (2) 浮泥層、底質下層部コンパートメントでの粒子乾燥密度、間隙率および屈曲率、
- (3) SS沈降量、
- (4) 浮泥層－水間の物質移動係数
- (5) 水の系外との交換速度である。

1) 浮泥層の体積 (V_{ml})

底質上層の混合の著しい部分を浮泥層とする。また、分解速度定数の設定値に際して「好気状態の底質」を仮定する必要がある。コアサンプル採取時の観察によると、水－底質界面の深さ5～10mmの部分が「今にも浮遊しそうな」状態である。この部分が、ここで定義する浮泥層であり、その厚みとして5mmを用いることとする。従って、 $V_{ml}=5000(m^3)$ となる。

2) 浮泥層、底質下層部の粒子乾燥密度 (ρ_{ml} , ρ_{sed})

間隙率 (ϵ_{ml} , ϵ_{sed}) および、底質下層部での屈曲率 (τ)
粒子乾燥密度は、標準的な土の密度を適用する。浮泥層と底質下層部に大きな違いはないものと考え、 $2500(kg/m^3)$ になる。間隙率は、含水率90% (浮泥層) および75% (底質下層部) を仮定し、それぞれ、0.96及び0.85 (-) を得た。屈曲率は、底質についてはほぼ1 (-) であり (4章参照)、これをそのまま用いる。

3) SS沈降量 (m_{ssr})

広島湾、東京湾、三河湾での実測値を適用する⁸⁾。1.2～3.7 ($kg/(m^2 \cdot year)$) が報告されている。この値の幾何平均値を丸めて、2.0 ($kg/(m^2 \cdot year)$) を用いた。これをSI単位系に換算すると、 $6.3 \times 10^{-8} (kg/(m^2 \cdot year))$ となる。

4) 浮泥層－水間の物質移動係数 (β)

β の値については前章で検討している。浮泥層－水間なので実験で得られた値の中でも大きめの値を適用する。4-3の結果より、 $2 \times 10^{-6} (m/sec)$ が適当と考える。

5) 水の系外との交換速度 (Q)

TBTの環境運命の消失過程を分解としてとらえたいため、系外流出による消失は考えないこととする。すなわち、 Q の値は0とする。ただし、実環境に適用する時はふさわしい値が必要である。

化学物質に特有なパラメータの値は分配、分解、拡散速度定数に関するものである。すなわち、

- (6) 分配係数、
- (7) 水中、
- (8) 浮泥層、
- (9) 底質下層部での分解速度定数、
- (10) 分子拡散係数、
- (11) 環境への進入速度である。

6) 分配係数 (K_p)

4-1で分配係数について検討した結果、 $3000((mol/kg)/(mol/L))$ が適当であると考えられる。非イオン性の化学物質を対象とする場合、SSは底質よりも有機分を多く含むために、水－SSの分配係数を水－底質の分配係数よりも大きく設定することが多いが、TBTの場合、必ずしも有機分に吸着しているものではないと考えられる

ため、底質粒子とSS粒子とを同様に評価している。

分配係数をSI単位系で表現すると、 $3((mol/kg)/(mol/m^3))$ となる。

7) 水中での分解速度定数 (r_w)

水中での分解は、生物分解と光分解が主であることはすでに認められているところであるが、その寄与の程度と揮散 (揮散するものとすれば) の寄与については定量的な吟味は十分に行われていなかった。ここでは、光分解・生物分解・揮散を全て考慮に入れて定量的に比較しつつ、水中での総括分解速度定数を算出した。計算条件を表5-4に示す。各分解速度定数 (半減期) は、3章で求めたものである。なお、光分解の有効深さを推定するのに、Bakerらのモデル⁹⁾ を参考にした (図5-4)。

表5-4 水中の総括半減期の推定

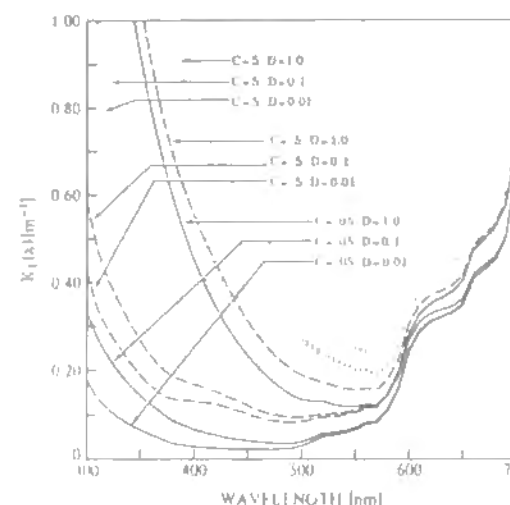
	分解速度定数	
	夏期	冬期
光分解	0.33	0.033
生物分解	0.103 (SSの多い水域) 0.0083 (きれいな水域)	0.0168 (SSの多い水域) 0.0020 (きれいな水域)
揮散	水深0.3mについて、一律 0.01 とする。 (生物分解実験のコントロール)	

単位は (1/day)

計算条件：
・水深10mの水柱 (water column) を対象とする。
・光分解の有効な範囲は、SSの多い水域では50cm、きれいな水域では1mとする。

基礎式：

$$\begin{aligned} \text{総括分解速度定数} &= \text{生物分解速度定数} \\ &+ (\text{光分解有効深さ}) / 10 \times \text{光分解速度定数} \\ &+ 0.3 / 10 \times \text{揮散の速度定数} \end{aligned}$$



Spectral diffuse attenuation coefficient vs. wavelength for a range of chlorophylls (mg pigment m^{-3}) and dissolved organic material (mg DOM liter $^{-1}$) calculated using model as summarized in Tables 2 and 3.

図5-4 天然水の光減衰係数⁹⁾

表5-4の条件のもとで計算した水中での分解速度定数を表5-5に示す。総括分解半減期は、季節と水域の状況によって異なり6～127日に渡る。水中のTBTの半減期は特に港湾域では短く（約1週間以内）、生物分解が主なプロセスであると考えられているが、SS濃度の低い水域では生物分解の活性は落ち、逆に光分解の寄与率が分解の8割以上を占める。また、揮散の寄与は常に無視し得るほど小さい。

表5-5 TBTの水中での分解速度定数

	夏期		冬期	
	SSの多い水域	きれいな水域	SSの多い水域	きれいな水域
生物分解	0.103 (86.1%)	0.0082 (19.8%)	0.0165 (90.4%)	0.0002 (36.8%)
光分解	0.0165 (13.8%)	0.0330 (79.9%)	0.00165 (8.8%)	0.0033 (60.6%)
揮散	0.00014 (0.1%)	0.00014 (0.3%)	0.00014 (0.8%)	0.00014 (2.6%)
合計	0.11196	0.04134	0.01859	0.00544
総括半減期(day)	5.8	16.8	37.3	127.4

単位: 1/day

揮散速度は生物分解のコントロール実験から推定したものである。従って、実環境での揮散速度はこの数値より大きい可能性がある。しかし、揮散の速度定数が表5-4で用いた値の10倍であっても、水深10mの水柱での総括分解速度定数を計算すると、揮散の寄与は全体の10%にも満たない。従って揮散は、環境では主要なプロセスにはならない。

表5-5で示した総括半減期は様々な条件の水系環境を考えたものであるが、本章での試算を行うにあたっては、半減期20日程度を適用する。これはTBTの汚染が深刻な沿岸水域を想定したものである。SI単位で表現すると、 $r_w=4.0 \times 10^{-7}$ (1/sec)となる。

8) 浮泥層での分解速度定数

浮泥層は「好気的な底質」と位置づけることができる。好気的な底質でのTBTの分解については、半減期112日および162日の報告がある。ここでは両者の間を考え、半減期140日を設定値とした。 $r_{m1}=5.7 \times 10^{-9}$ (1/sec)となる。

9) 底質下層部での分解速度定数

底質下層部での分解は、嫌気的な分解であり、3章での結果から半減期460日が得られており、文献値からも妥当な数値といえる。 $r_{sed}=1.7 \times 10^{-9}$ (1/sec)となる。

10) 分子拡散係数

4章で検討した結果を用いる。ベンゼン ($D_0=1.02 \times 10^{-6}$ (m²/sec)) を基準物質としてのGraham則の適用から、TBTの分子拡散係数は 4.3×10^{-11} (m²/sec) となる。ただし、モデル式の計算にあたっては見かけの拡散係数を与えればよいので、含水率を75%として計算して、丸めた値 $D_{app}=5 \times 10^{-11}$ (m²/sec) を適用する。

11) 環境への進入速度

TBTの環境への進入は、塗面から溶出する、あるいは剥離した塗料が沈降する間に溶解することによって水中に進入する部分 (I_w) と、剥離塗料が沈降し浮泥層にまで到達する (paint chips) 部分 (I_{m1}) の両方があるものと考えられる。これらの

量比が議論されるところであるが、ここでは $I_w=I_{m1}$ と仮定する。これは、コポリマータイプのTBT船底塗料からのTBTの溶出速度が実験室内で $0.4 \sim 0.8 \mu \text{gSn}/(\text{cm}^2 \cdot \text{day})$ と測定されている¹⁰⁾ のに対して、船底に実験パネルを取り付けて実測した溶出速度が、船体の部位によって異なり、 $2.9 \sim 11.5 \mu \text{gSn}/(\text{cm}^2 \cdot \text{day})$ であったこと¹³⁾ から、塗面から剥離する量はかなり大きく、沈降中に溶解する量を考えると I_w と I_{m1} はおそらく同じオーダーになるものと推察されるためである。

なお、実際の数値は、モデル式の計算にあたって、目的に応じて進入量の値を設定する。一つの大きな目的は、 $I_w=I_{m1}$ の仮定の下で環境基準を達成することのできる許容進入量を求めることであり、もう一つは単位量の I_w と I_{m1} の汚染への寄与の程度を調べることである。

以上のパラメータの値を表5-6に一覧する。

表5-6 試算に用いたパラメータの値

評価環境の設定に関するパラメータの値			
V_w	水コンパートメント体積	1×10^7	(m ³)
A	水コンパートメントー浮泥層コンパートメント接触面積	1×10^6	(m ²)
V_{m1}	浮泥層コンパートメント体積	5×10^5	(m ³)
ε_{m1}	浮泥層コンパートメント間隙率	0.96	(-)
ε_{sed}	底質下層部コンパートメント間隙率	0.85	(-)
ρ	底質土乾燥密度	2500	(kg/m ³)
$m_{ss,r}$	SS沈降量 (単位面積・単位時間あたり)	6.3×10^{-5}	(kg/(m ² ・sec))
Q	水の系外との交換速度	0	(m ³ /sec)
TBTの性質に関するパラメータの値			
r_w	水コンパートメントでの分解速度定数	4.0×10^{-7}	(1/sec)
r_{m1}	浮泥層コンパートメントでの分解速度定数	5.7×10^{-9}	(1/sec)
r_{sed}	底質下層部コンパートメントでの分解速度定数	1.7×10^{-9}	(1/sec)
K_p	水ー固相分配係数	3	(m ³ /kg)
β	水ー浮泥層間での物質移動速度定数	2×10^{-6}	(m/sec)
D_{app}	底質下層部での見かけの拡散係数	5×10^{-11}	(m ² /sec)
TBTの環境進入量			
I_w	水コンパートメントへの進入量	モデルの使用目的	(mol/sec)
I_{m1}	浮泥層コンパートメントへの進入量	に応じて設定	(mol/sec)

5-3 TBTの環境運命に関する試算

5-3-1 一定の速度でTBTが環境に進入したときの濃度プロフィール

このようなモデルを作成したときにまず行うことは、一定の速度でTBTが環境中に進入したときの各コンパートメントの濃度の経時変化を調べることである。微分方程式を積分していく前に、定常状態（十分時間が経過して、これ以上各コンパートメントの濃度が変化しなくなった状態）に達したときの様子を調べる方が簡単である。この時は、表5-3の式の左辺を全て0とした連立方程式を解けばよい。従って、まず定常状態の計算で、水中濃度が4ngSn/L（日本での暫定的な環境基準として設定されている10ngTBT/Lに等しい）になるような環境中への進入量を決定して、その量が継続的に環境に進入するときの各コンパートメントの濃度上昇（初期濃度を0とする）の様子を調べた。

モデル式の計算は、数値解法ソフトウェア「EQUATRAN-M Ver.2.2A」（三井東圧）上で行った。このソフトウェアでは、式および定数を入力するだけで連立一次元微分方程式を4次のRunge-Kutta法で解くことができる。用いたプログラムの例を表5-7に示す。本モデルでは底質下層部で偏微分方程式になっているので、その部分だけきざみ幅1mmで差分化を行い、一次元に直してから計算した。

全く汚染がなかった状態（各コンパートメントでの初期濃度が0）から、TBTの使用を開始して、継続的に $I_w=I_{m1}=0.73 \times 10^{-7}$ (mol/sec)（定常状態での水中濃度が4ngSn/Lになる）で評価環境に進入したときの、各コンパートメントでの濃度上昇の様子を図5-5に示す。水中及び浮泥層中濃度は、ほぼ100日で定常状態の90%くらいにまで濃度が上昇するが、底質下層部での濃度上昇は非常に遅く、特に深さ10mm（水-浮泥層界面から15mm）の地点では進入開始から2年を経ても濃度の上昇が続くことになる。底質汚染のタイムスケールは少なくとも年単位であることがわかる。

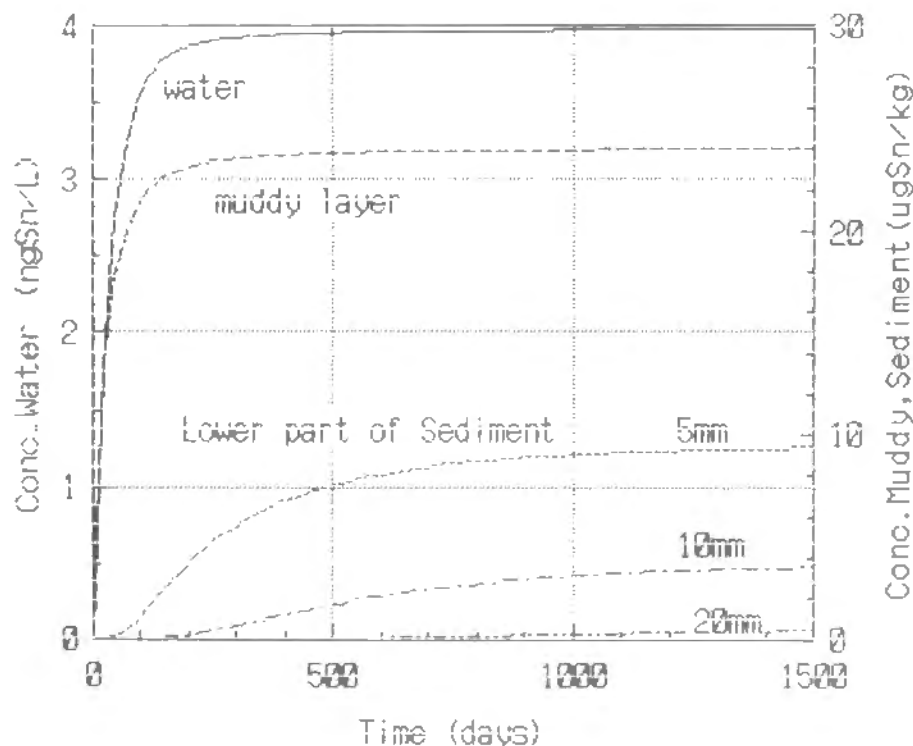


図5-5 一定速度でTBTが進入したときの各コンパートメント中のTBT濃度の経時変化

表5-7 計算プログラム（EQUATRAN-M（三井東圧）を使用）

```

1 * DYNAMIC MODEL OF TBT IN AN AQUATIC ENVIRONMENT *
2
3 * 定常状態 *
4 IREAL = 1.0E-11
5 IREAL = 1.0E-11
6 IREAL = 1.0E-11
7 IREAL = 1.0E-11
8 IREAL = 1.0E-11
9 IREAL = 1.0E-11
10 IREAL = 1.0E-11
11 IREAL = 1.0E-11
12 IREAL = 1.0E-11
13 IREAL = 1.0E-11
14 IREAL = 1.0E-11
15 IREAL = 1.0E-11
16 IREAL = 1.0E-11
17 IREAL = 1.0E-11
18 IREAL = 1.0E-11
19 IREAL = 1.0E-11
20 IREAL = 1.0E-11
21 IREAL = 1.0E-11
22 IREAL = 1.0E-11
23 IREAL = 1.0E-11
24 IREAL = 1.0E-11
25 IREAL = 1.0E-11
26 IREAL = 1.0E-11
27 IREAL = 1.0E-11
28 IREAL = 1.0E-11
29 IREAL = 1.0E-11
30 IREAL = 1.0E-11
31 IREAL = 1.0E-11
32 IREAL = 1.0E-11
33 IREAL = 1.0E-11
34 IREAL = 1.0E-11
35 IREAL = 1.0E-11
36 IREAL = 1.0E-11
37 IREAL = 1.0E-11
38 IREAL = 1.0E-11
39 IREAL = 1.0E-11
40 IREAL = 1.0E-11
41 IREAL = 1.0E-11
42 IREAL = 1.0E-11
43 IREAL = 1.0E-11
44 IREAL = 1.0E-11
45 IREAL = 1.0E-11
46 IREAL = 1.0E-11
47 IREAL = 1.0E-11
48 IREAL = 1.0E-11
49 IREAL = 1.0E-11
50 IREAL = 1.0E-11
51 IREAL = 1.0E-11
52 IREAL = 1.0E-11
53 IREAL = 1.0E-11
54 IREAL = 1.0E-11

```

```

95 * 定常状態の計算 *
96 IREAL = 1.0E-11
97 IREAL = 1.0E-11
98 IREAL = 1.0E-11
99 IREAL = 1.0E-11
100 IREAL = 1.0E-11
101 IREAL = 1.0E-11
102 IREAL = 1.0E-11
103 IREAL = 1.0E-11
104 IREAL = 1.0E-11
105 IREAL = 1.0E-11
106 IREAL = 1.0E-11
107 IREAL = 1.0E-11
108 IREAL = 1.0E-11
109 IREAL = 1.0E-11
110 IREAL = 1.0E-11
111 IREAL = 1.0E-11
112 IREAL = 1.0E-11
113 IREAL = 1.0E-11
114 IREAL = 1.0E-11
115 IREAL = 1.0E-11
116 IREAL = 1.0E-11
117 IREAL = 1.0E-11
118 IREAL = 1.0E-11
119 IREAL = 1.0E-11
120 IREAL = 1.0E-11
121 IREAL = 1.0E-11
122 IREAL = 1.0E-11
123 IREAL = 1.0E-11
124 IREAL = 1.0E-11
125 IREAL = 1.0E-11

```


定常状態での浮泥層中の濃度は $24(\mu\text{gSn/kg})$ になる。水中濃度の $4(\text{ngSn/L})$ と比べると見かけの分配係数が $6000((\text{mol/kg})/(\text{mol/L}))$ になることがわかる。これは平衡状態での分配係数の設定値 3000 の2倍にあたる。すなわち、水に比べて、浮泥層の方が相対的に濃度が高い(fugacityがより高い)ことを示している。これは、paint chipsの影響である。paint chipsの寄与の大小は、見かけの分配係数から推測することができる。Ungerらの報告¹¹⁾によると、船の航路にあたるところは見かけの分配係数が 10000 であるとされている。これは、paint chipsの寄与がおおきいものと予測される。一方、最近(1990年以降)のわが国での洞海湾での有機スズ調査¹²⁾では、見かけの分配係数が 5000 以下なので、paint chipsの寄与は少ないと減少しているのであろう。これは、塗料の改良や使用の減少等が効果を上げているものと推測される。ただし、実環境でのpaint chipsの寄与と見かけの分配係数の関係は、系外流出にも影響されるので、モデルでの定量的な考察を実環境に適用するときは注意が必要である。

水中濃度が、 $4(\text{ngSn/L})$ となるようなTBT環境進入量は、評価環境に対し、 $1.46 \times 10^{-7}(\text{mol/sec})$ と計算される。これは、 $1.5\text{gSn}/(\text{km}^2 \cdot \text{day})$ となる。また、塗面からの溶出速度を $4\mu\text{gSn}/(\text{cm}^2 \cdot \text{day})$ (比較的溶出量の少ないコポリマータイプのTBT塗料での実船底での実測値¹³⁾)とすると、 1km^2 の海域に対して船底面積にして 38m^2 に対応する。一方、盛岡ら¹⁴⁾は大阪湾(面積 1408km^2)でのTBT進入量を推定しており、 79.2kgTBT/day を得ている¹⁴⁾。これを、 1km^2 あたりで換算すると、約 $20\text{gSn}/(\text{km}^2 \cdot \text{day})$ となる。本モデルで水中濃度を 4ngSn/L とする量と比較すると、大阪湾での推定値は1オーダーほど高いことになる。

定常状態に達してからの、TBTの各コンパートメントでの流れの様子および浮泥層、底質での間隙水中の濃度プロファイルを図5-6に示す。この図から以下のことが読み取れる。

- (1) 水-浮泥層間では溶存態の輸送がSSの沈降によるものを卓越している。
- (2) 浮泥層中に存在するTBTの90%は水中へ移動し、5%が底質下層部へ拡散、5%が浮泥層内で分解を受ける。
- (3) 評価環境中での分解は殆ど水中でなされている。

これらのことから、浮泥層は一旦進入したpaint chipsのTBTを蓄え、ほとんどを水中に放出する貯留槽的な役割をしていることがわかる。底質下層部へ供給する量はわずかであるが、底質下層部は分解性が低いため蓄積の場となる。

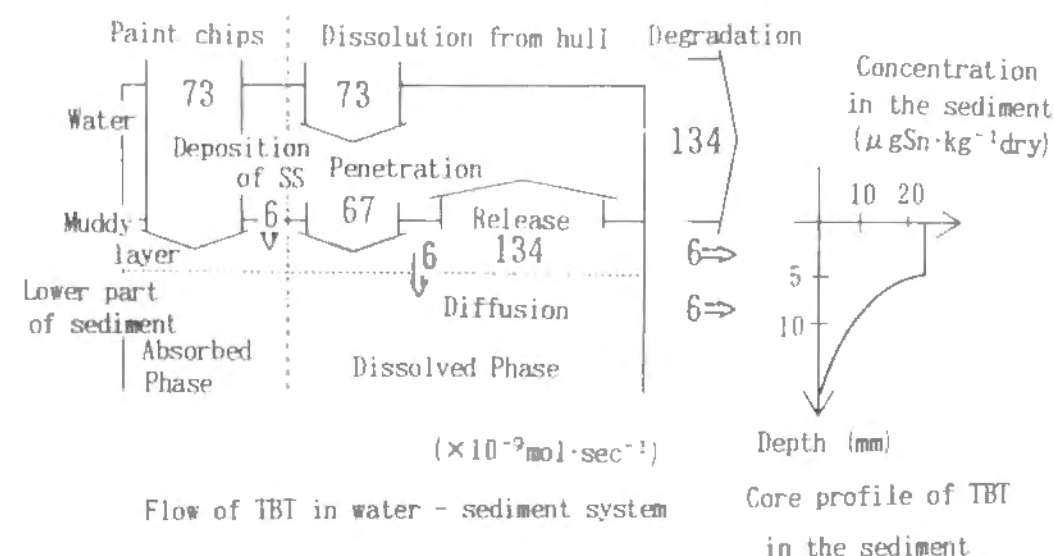


図5-6 定常状態に達したときの環境に進入したTBTの運命

定常状態では、底質下層部での濃度分布は深さ方向に対数的に減衰する。底質コンパートメントでの物質収支式の定常状態での解は、

$$0 = D_{app} \frac{\partial^2 C_{sed}}{\partial z^2} - r_{sed} C_{sed} \quad (5-10)$$

を解いて、

$$C_{sed} = C_0 \exp(-(r_{sed}/D_{app})^{1/2} z) \quad (5-11)$$

を得る。従って、半減深さ $0.693/(r_{sed}/D_{app})^{1/2}$ は 3.8mm と計算される。実環境で、特に数cmにも及ぶコアサンプルが採取できるような柔らかい底質では、半減深さが数mmというのは、奇異に感じられる。しかし、底質粒子の運動が全く行われないう状態を想定すれば、拡散による移動は極めて遅い。逆に、柔らかい底質土を対象とした場合は、底棲生物による攪乱(bioturbation)¹⁵⁾や直上水の乱れによる底質粒子の定期的な混合を想定にいたした「拡散係数」を設定する必要がある。また特に河口域では、水中の浮遊物質の沈積によって、次第に底質土が「埋められていく」現象も起こる。これは、底質コンパートメントの物質収支式で下(正)方向に進む沈積項を設ければ、モデル表現が可能となる。ここで、これらの過程を基礎式に盛り込んでいないのは、この運命予測が化学物質の「環境的性質」を表現する為のものだからである。実環境に適用するときには、これらの過程を基礎式に盛り込み、観測によって、パラメータの値を決定するのが望ましい。

ところでモデル式には示していないが、進入したpaint chipsが浮泥層の吸着態として振舞うためには、(1)paint chipsの可溶化、(2)可溶化後の浮泥層中粒子への再吸着のプロセスを経なければならない。図5-6によると、浮泥層中吸着態TBTは主としてpaint chipsとして供給され、その後は可溶化・溶出によって直上水へ帰帰している。その滞留時間は16日と計算され、その間に沈降した塗料は浮泥層内で可溶化し、粒子との吸着は十分平衡に達しているものと考えられる。但し、粒子への再吸着がpaint chipsの可溶化に追いつかない場合(多量のpaint chipsが一度に進入した場合などに考えられる)、境界モデルで計算される直上水へのTBTの帰帰量は、paint chipsの浮泥層表面での溶解を考慮していないため、本当の帰帰量よりも少なく見積もられる恐れがある。

5-3-2 各単位進入量の寄与

ここで用いたモデル式は集中定数系である。従って、入力値と出力値が比例し、なおかつ「重ね合わせ」の原理が適用できる。具体的には、環境への進入として I_w と I_m が考慮されているが、一方の量が単位量(例えば $1 \times 10^{-7}(\text{mol/sec})$)で他方の量を0としたときの各コンパートメントの濃度(従って、2通りの濃度)を計算しておけば、任意の環境進入量での各コンパートメントでの濃度が計算される。すなわち、以下ようになる。

$$C_i(I_w, I_m) = I_w C_i(1, 0) + I_m C_i(0, 1) \quad (5-12)$$

ここで、

$C_i(1, 0)$: 水コンパートメントに $1(\text{mol/sec})$ のTBTが進入したときの、コンパートメントiでの濃度 (mol/m^3)

$C_i(0, 1)$: 浮泥層コンパートメントに $1(\text{mol/sec})$ のTBTが進入したときの、コンパートメントiでの濃度 (mol/m^3)

である。

この式は、コンパートメントの濃度以外にも化学物質の移動量や分解量にも同様に適用できる。

モデルによって化学物質の環境運命を評価する大きな利点は、このように進入先によって運命が異なることを明らかにすることができる点である。同じ進入量であっても分解の速いコンパートメントに放出されるのと、分解の遅いコンパートメン

トに放出されるのでは、環境での残留性が異なるが、その違いの程度を定量的に評価する際にモデル化は有力である。

このような観点に立って、水、浮泥層のそれぞれのコンパートメントに単位量が進入したときの、コンパートメント中の濃度、保持量および、評価環境全体での総括半減期を計算した（表5-8）。進入単位量として、現実味のある値の方がよいので、 1×10^{-7} (mol/sec) を適用する。水中進入分と浮泥層進入分の量が、共に 1.0×10^{-7} (mol/sec) の場合、それぞれの寄与による水中濃度は2.85及び2.61 (ngSn/L) で、寄与の程度は変わらない。しかし、浮泥層中濃度と底質下層部濃度の74%が浮泥層進入分に起因している。水中濃度の上昇には水中進入分と浮泥層進入分が同程度の寄与をしているのとは対比的に、底質汚染の大きな原因は浮泥層進入分であることが明白になる。また評価環境全体に存在するTBTの量と進入量から計算される総括的な半減期は $T_w = T_m$ の場合は48 (day) であるが、これを水中進入分と浮泥層進入分に分けて計算するとそれぞれ35 (day)、62 (day) となり、浮泥層進入分のほうが環境に与える影響が長く続くものと考えられる。

表5-8 水及び浮泥層への単位進入量の環境影響の比較

	Concentration			Amount of TBT				Overall Half life in the Whole Environment (days)
	Water (ngSn/L)	Muddy Layer (μgSn/kg)	Lower Part of Sediment (cm) (μgSn/kg)	Water (mol)	Muddy Layer (mol)	Lower Part of Sediment (mol)	TOTAL (mol)	
Unit inputs (1×10^{-7} mol·sec ⁻¹) to water compartment	2.85	8.20	1.29	0.239	0.0361	0.159	0.434	35
Unit inputs (1×10^{-7} mol·sec ⁻¹) to muddy layer compartment	2.61	23.1	3.66	0.219	0.102	0.450	0.771	62
Total	5.46	31.3	4.95	0.458	0.138	0.609	1.205	48*

* Half life when both unit inputs occur

5-3-3 底質汚染の評価

実環境でのTBT汚染は、1990年代には使用量が減少し、低減傾向になった。環境中のTBTで、最も残留性が高いのは底質に存在するTBTである。従って、底質中に存在するTBTの環境影響を評価する必要がある。過去に、海洋底質土中の水銀の「峻せつ基準」を定める際に考えられたシナリオはつぎの通りである（図5-7）。

底質中の水銀が実験的に求められた溶出率に従って、間隙水に溶け出し、これが間隙水中を拡散して直上水へ溶出する。この溶出量と、潮汐による系外流出量が等しくなる水中濃度を計算する。生物濃縮係数（水-生物間の分配係数）1000 (mol/kg-wet biota)/(mol/L) を仮定して、魚体中の水銀濃度を求める。この魚を食べる人が摂取する水銀量を求め、これと許容1日摂取量とを比較する。このシナリオの下で、人体摂取量から底質中の水銀濃度に向かって逆に計算していくことによって、「人体に影響を与える程度の底質中の水銀濃度」を求めた。

TBTに関しても同様のプロセスを適用することが可能であるが、人体影響を評価基準とすることは、TBTの場合必ずしも適当でない。人体摂取量を評価基準とするならば、TBTの水中濃度は100ngTBT/L (40ngSn/L) 程度が安全ラインと考えられるが、この濃度レベルは、感受性の高い生物に対しては有為な影響を発現する濃度である。TBTの環境汚染が問題となるのは、あくまで無標的生物 (nontarget organism) への影響である。水中濃度数ngSn/Lで発現するバイガイのimposexは、半ば偶然に発見された影響であり、それ以外の生物にも同様の影響を与えている可能性がある。

TBTによる底質汚染の評価は、無標的生物が底質によって悪影響を受ける可能性

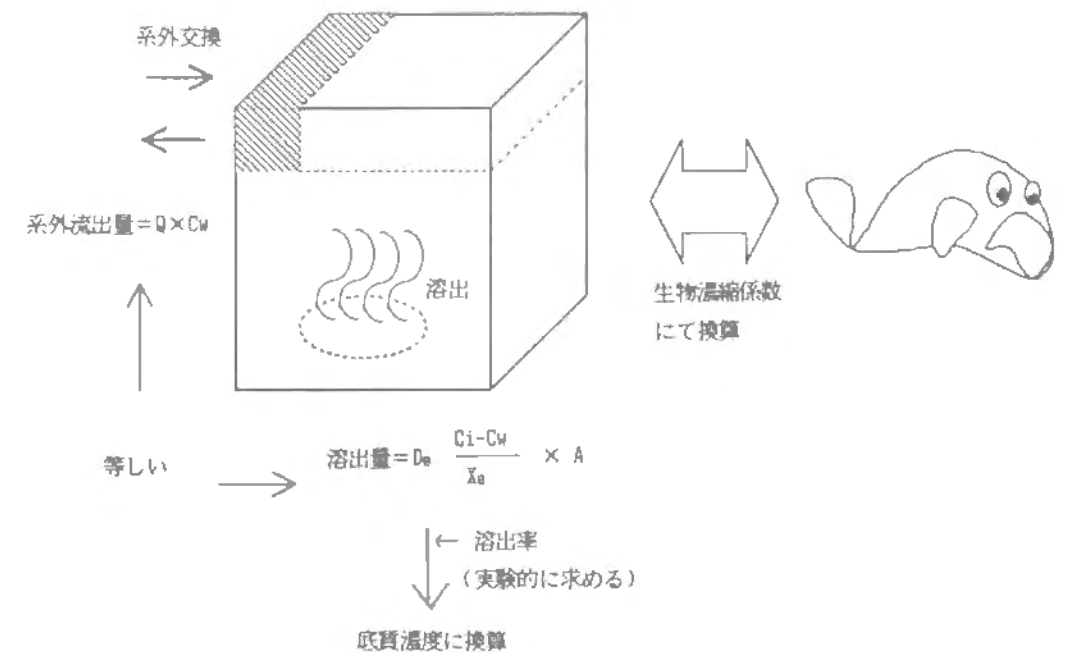


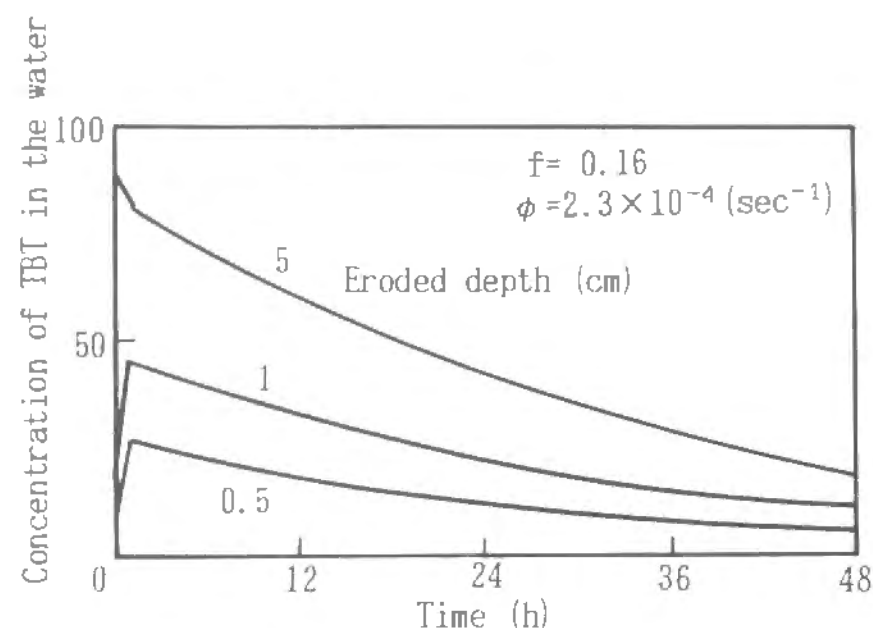
図5-7 底質中の水銀が人体に与える影響を見積もるシナリオ（水銀汚染底質土の峻せつ基準を定める際に用いられた）

（リスク）を、推定することで行うのがよい。さらに、その底質汚染がいつまで続くのかを予測することによって、リスクの持続する期間を調べることも必要である。この両者の結果から、高いリスクが長期に渡って続く場合、低いリスクが長期に渡る場合、リスクは高いが短期間の後にそのリスクが低減する場合、低いリスクが短期間で低減する場合の4通りのケースが予測される。

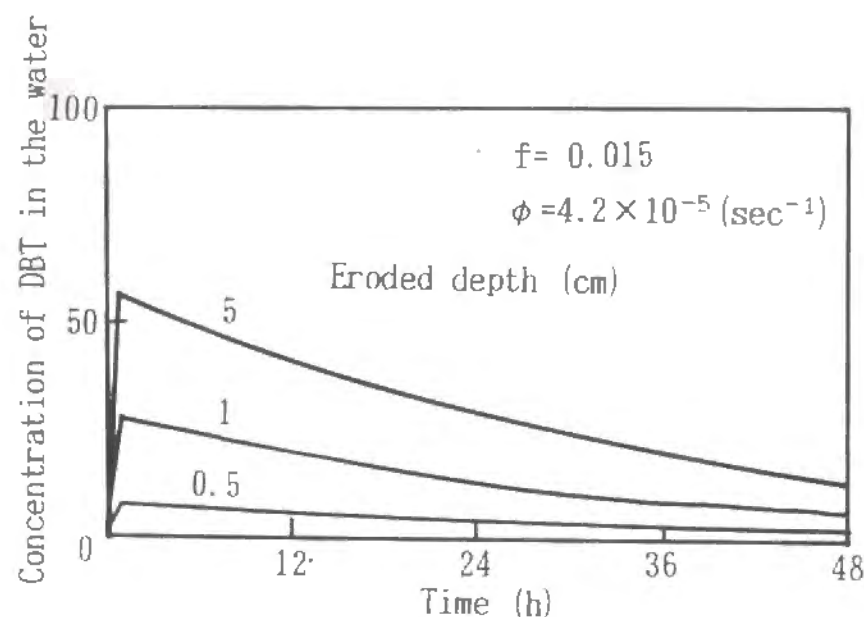
底質中のTBTが有する無標的生物に対するリスクを定量的に評価する方法として、巻き上げが発生したときの、直上水の濃度上昇を見積もることが考えられる。そこで、均一濃度の底質が巻き上げられた時に直上水へ放出される化学物質の量から、水中濃度を推定する。ここで、底質中濃度が鉛直方向に均一濃度であることを前提とするが、これは計算を容易にすると同時に、実際の高汚染水域は沈積の効果で数cmの比較的深いところまでほぼ均一濃度であることは珍しくないからである。考慮する直上水への放出経路は、巻き上げられた底質土が十分に砕けていると仮定した際の、間隙水の放出、瞬間脱着及び一次脱着である。これらの過程の計算に必要なパラメータは、分配係数 K_p 、瞬間脱着割合 f 、および一次脱着速度定数 ϕ_{des} であり、4章で実験的に求めている。

f および ϕ_{des} の値の違いの影響を見るために、TBTと同様にDBTについても評価した。底質中のTBT, DBTの分布は初期には深さ方向に一定で濃度300 μgSn/kg (分配係数を3000 ((mol/kg)/(mol/L)) とするので間隙水中濃度は100ngSn/Lとなる) 及び水中濃度0ngSn/Lの初期状態から、巻き上げ深さ: 0.5, 1, 5cmで1時間の巻き上げが起こったときの水中濃度の変化を計算した。1時間の巻き上げの後には速やかに底質土は沈降する。その後は、系外流出によって半減期1日で濃度減少するものとする。

図5-8に計算結果を示す。瞬間脱着によって、巻き上げ直後に水中濃度が上昇する。その後1時間の間、巻き上げられた粒子中の濃度と水中濃度×分配係数の差を推進力とした脱着が起こり、さらに水中濃度が上昇する。図5-8(a)の巻き上げ深さ5cmの曲線は、濃度が減少しているが、これは瞬間脱着による水中濃度の上昇が著しかったため粒子に再吸着しているためである。1時間の巻き上げの後、主として系外流出により水中濃度は速やかに減少する。



(a) TBTの場合



(b) DBTの場合

図5-8 底質が巻き上げられた時の直上水中の濃度の上昇

TBTはDBTに比べて脱着しやすく、 f 、 ϕ_{des} ともに、DBTよりも1オーダー高い(4-4参照)。さらに、モデルを通して、どの程度の深さの巻き上げが起こったらどのような影響が出るかを知る目安として次のように表現することができる。

- (1) 瞬間脱着による直上水の濃度上昇が間隙水の初期濃度の半分に達する巻き上げ深さ
 - (2) 巻き上げが1時間継続するとき、直上水中濃度が間隙水の初期濃度の半分に達する巻き上げ深さ
- それぞれの、条件を満たす巻き上げ深さをTBTとDBTについて図5-8から読みとると、表5-9のようになる。

表5-9 底質の巻き上げに伴って上昇する水中濃度が初期の間隙水中濃度の半分に達するような巻き上げ深さ

	巻き上げられた瞬間に直上水中濃度が間隙水中濃度の半分に達する	巻き上げられて1時間経過後に直上水中濃度が間隙水中濃度の半分に達する
TBT	25	10
$f=0.16 (-)$ $\phi_{des}=2.3 \times 10^{-4} (1/sec)$		
DBT	250	45
$f=0.015 (-)$ $\phi_{des}=4.2 \times 10^{-5} (1/sec)$		

単位は mm

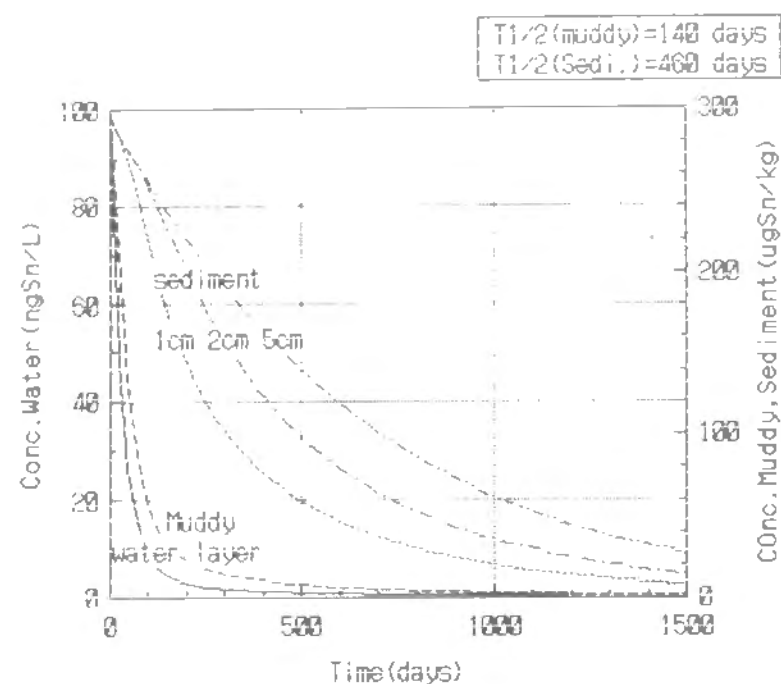
これらのことから、底質に存在するTBTの巻き上げに伴う放出によって水中の濃度は間隙水の濃度レベルに容易に近づくことがうかがわれる。一方、DBTについては巻き上げによって水中濃度が上昇しても、せいぜい間隙水の2~3割程度であることが予想される。

この結果は、DBTとTBTに普遍的に当てはまることではなく、実験に用いた底質上(三重県鳥羽市加茂川河口域)と、DBT、TBTとの系について適用できる結果である。底質土の性質によって、 f 、 ϕ_{des} が変わるであろう。ここで行ったモデル解析は、 f 、 ϕ_{des} と、水中濃度に影響を与える巻き上げ深さの目安値との関係を示したものと考えるのがよい。

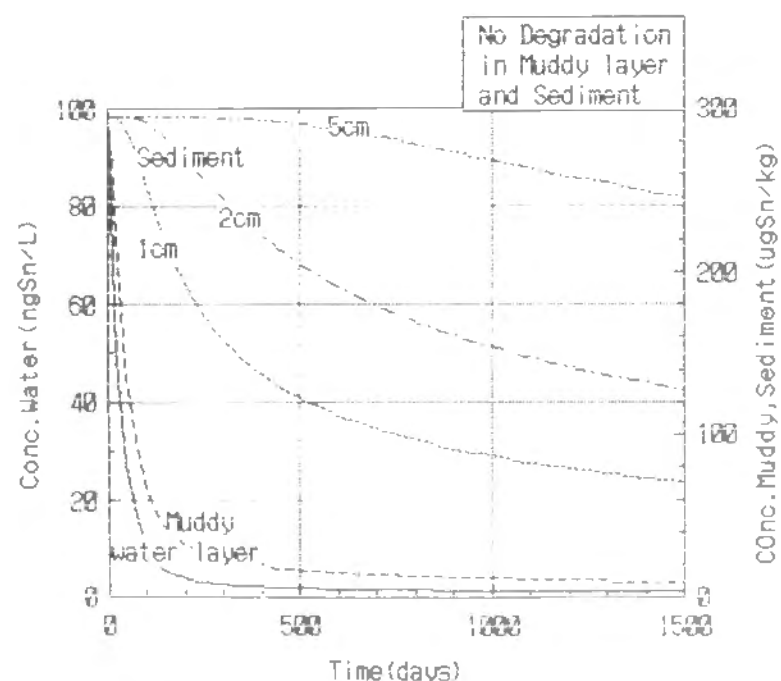
底質の汚染を評価するもう一つの評価軸は、底質由来のリスクがいつまで続くのかということである。底質中に存在する化学物質は、分解を受けたり水中に徐々に放出されたりして、減少していく。その様子を長期に渡って、予測した。初期条件は、底質中のTBTが鉛直方向に均一に300 $\mu gSn/kg$ であるとし、浮泥層および底質中で分解する場合と、分解を考えない(すなわち、浮泥層、底質中のTBTの減少は全て直上水への溶出による)場合について計算を行った。図5-9に計算結果を示す。

水中および浮泥層中での濃度は、底質での分解の有無に関わらず、非常に速く減少する。これは、水中での分解速度が速いことと、水-浮泥層間での物質移動が速いことを示している。底質での分解を考慮する場合は、それぞれのコンパートメントでの濃度は、数年のオーダーで濃度が十分に下がる。これは、底質中での分解によ

るものと考えられ、その寄与は、底質中での分解が起こらないとする計算結果と見比べるとよくわかる。底質中での濃度減少は、上方移動によるものと分解によるものがあるが、浮泥層との界面より深さ5cmでの地点では、濃度減少はほとんど底質内での分解によるものである。一方2cmの地点では、濃度減少に対する上方移動と分解の寄与は同程度、1cmの地点では上方移動の方が、分解よりも寄与が大きい。



(a) 底質中のTBTが半減期460日で分解するとき



(b) 底質中のTBTが分解しないと仮定したとき
(底質中のTBTの減少は拡散・溶出で直上水へ放出されることによる)

図5-9 底質中のTBTが汚染源となったときの各コンパートメントの濃度変化

拡散によって、底質内部の化学物質が直上水へ溶出するのは非常にゆっくりとしたプロセスである。仮に、底質中で分解を受けることがなければ、数cmの深さに存在する化学物質の濃度は、数年経過しても初期の80%程度までにしか低減しない。この評価として2つの見解があろう。一つは、直上水への溶出はわずかずつなので、底質の直上水への影響は、無視し得るというものである。もう一つは、長期に渡って急激な巻き上げによる環境影響のタネを抱えるということである。

5-4 まとめ

TBTの環境運命を評価するために、コンパートメントモデルの概念と、方法論の整理、TBTの環境動態モデルの定式化とパラメータ値の推定、さらに、いくつかのシナリオに基づく試算を行い、TBTの環境運命に考察を加えた。

コンパートメントモデルの概念はtank analogyで表現されるが、土壌、底質二つでは鉛直方向に座標軸を設ける方法論も提案されている。これらの概念は比較的易しいものだが、コンパートメント内のサブコンパートメント（例えば、底質コンパートメント中の底質粒子と間隙水）の取扱いや、濃度表示方法の整合性など、定式化と計算に不可欠な技術的側面について述べた。一般的な濃度表示方法として、固相は重量基準濃度、液相は体積基準濃度が用いられるが、モデル系内では、バルク体積基準である総濃度 (mol/m^3) を基準にする。そして、各サブコンパートメント中の濃度を、総濃度に係数をかけて算出する方法について述べた (5-1)。

水-浮泥層-底質下層部の3コンパートメント系で、TBTの環境動態モデルを定式化した。底質下層部は、鉛直方向の座標軸をもつコンパートメントである。なお、このモデルは水環境中の任意の化学物質の運命予測に適用できるものである。さらに、各パラメータの値を、実験および文献から推定した。パラメータは、大別して、評価環境に関するもの（各コンパートメントの寸法や、底質の性質等）と、化学物質の性質に関連するもの（分配、分解、拡散係数等）に分けられる (5-2)。

TBTの環境運命をモデル計算を通じて評価した。まず、初期濃度=0の状態から、一定速度でTBTが進入するときの各コンパートメント中の濃度の経時変化を計算した。底質中の濃度上昇は、なかなか一定にならず、数年間、上昇を続ける。定常状態に達したときの、物質の流れを概観すると、水-浮泥層間の物質移動は溶存態によるものが支配的であり、また分解のほとんどは水中で行われていることがわかる。TBTの進入モード（塗面からの溶出と塗料片の沈降による浮泥層への進入）毎の環境影響を別々に評価したところ、塗料片の方が、底質汚染への寄与が大きく、残留性が高い。底質中のTBTに起因するリスクを見積もるため、巻き上げ時の直上水の濃度上昇の予測と底質の汚染回復予測を行った。TBTの場合、深さ1cmの底質が1時間巻き上げれると、直情水中濃度は間隙水中濃度の半分に達する。この長期的な汚染回復の見通しを予測したところ、底質中での分解が起こる場合には、数年でかなりの汚染回復が期待されることがわかった。(5-3)

文献

- 1) Mackay, D. and Paterson, S. (1991) 'Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: a level III fugacity model', Environ. Sci. Technol., Vol. 25, 427-436.
- 2) Mackay, D. and Paterson, S. (1981) 'Calculating fugacity', Environ. Sci. Technol., Vol. 15, 1006-1014.
- 3) Mackay, D. and Paterson, S. (1982) 'Fugacity revisited', Environ. Sci. Technol., Vol. 16, 654A-660A.
- 4) Mackay, D., Paterson, S., Cheung, B. and Neely W. B. (1985) 'Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model', Chemosphere, Vol. 14, 335-374.
- 5) Cohen, Y., Tsai, W., Chetty, S. L. and Mayer, G. J. (1990) Dynamic Partitioning of organic chemicals in regional environment: a multimedia screening-level modeling approach, Environ. Sci. Technol., 24, 1549-1558.
- 6) Ryan, P. A. and Cohen, Y. (1986) 'Multimedia transport of particle-bound organics: benzo(a)pyrene test case', Chemosphere, Vol. 15, 21-47.
- 7) Wanner, O., Egli, T., Fleischmann, T., Lanz, K., Reichert, P. and Schwarzenbach, R. P. (1989) 'Behavior of the insecticides disulfoton and thiometon in the Rhine River: chemodynamic study', Environ. Sci. Technol., Vol. 23, 1232-1242.
- 8) 清水徹・伊達悦二・井澤博文 (1985) 広島湾におけるセディメントトラップ捕集物から推定した水中懸濁物質の沈降フラックス, 水質汚濁研究, Vol. 8, 304-313.
- 9) Baker, K. S. and Smith R. C. (1982) 'Bio-optical classification and model of natural waters. 2', Limnol. Oceanogr., Vol. 27, 500-509.
- 10) 高橋一暢・生田英樹 (1989) 'トリブチルスズ溶出速度の測定におけるASTM/EPA法とバブリング法との比較', 色材, Vol. 62, 466-473.
- 11) Unger, M. A., MacIntyre, W. G. and Huggett, R. J. (1988) 'Sorption behavior of tributyltin on estuarine and fresh water sediments', Environ. Toxicol. Chem., Vol. 7, 907-915.
- 12) 久保田昌子・篠原亮太・城戸浩三 (1992) '洞海湾底質中の有機スズ化合物の分布と挙動', 水環境学会誌, Vol. 15, 254-261.
- 13) 長田修・内藤正一・柴田俊明・藤井忍 (1991) '海洋汚染を伴わない船底の防汚技術に関する研究', 環境庁企画調整局環境研究技術課編, 環境保全研究成果集 (II), 71
- 14) 盛岡 通・東海明宏・趙顯書 (1991) '地域水系モデルによる防汚塗料に含まれるTBTのリスクと便益の見積り', 衛生工学研究論文集, Vol. 27, 135-143.
- 15) Karickhoff, S. W. and Morris, K. R. (1985) 'Impact of tubificid oligochaetes on pollutant transport in bottom sediments', Environ. Sci. Technol., Vol. 19, 51-56.

船底塗料に使用されるTBTを中心として、有機スズの環境動態に関する研究を展開してきた。その内容は、有機スズ・TBTに関する一般的な情報の整理、分析方法の検討・開発、環境中での分解性の検討、水-底質間での移動性の検討、運命予測を用いた汚染の評価である。各章末でも、個々の節の結論を述べたが、本章では、各節・章の関連を意識しつつ、内容の要約を行う。さらに、TBT問題および将来の環境化学物質の研究の方向性について言及したい。

1章では、本研究の背景として、有機スズの使用、環境中濃度、毒性、規制について述べた。有機スズは工業的に広く利用されており、トリブチルスズ(TBT)の船底塗料への適用はそのうちのひとつである。TBTとその分解生成物である低級なブチルスズの環境中での濃度レベルは、汚染されている海域で、ng/L(水中)、μg/kg(底質)のオーダーである。生物の毒性が問題となる化学種は、TBTであり、その魚介類へのLC₅₀は1~10μg/Lレベルである。TBTの毒性は選択性があり、特に貝類、軟体動物に対して強力である。最も強く影響を受けるのは、巻き貝の一種であるバイ、イボニシで、数ng/Lレベルで不妊が発現する。TBTの規制は、諸外国では水中濃度クライテリアの設定と小型船への使用禁止の二本立てで1990年前後から始められた。水中濃度のクライテリア値は、2~10ngTBT/Lが主流である。わが国では、人体への影響評価の目安としてADI(許容一日摂取量)として1.6μgTBT/(kg・day)が定められ、海水中濃度の指針値として、100ngTBT/L(航行の激しいところ)と10ng/L(一般環境)が設定された。

2章では有機スズの分析法について述べた。大別して、有機相に抽出した後、ガスクロマトグラフ(GC)で分析する方法と、水相の状態の水素化物発生-沸点差分分離-原子吸光法で分析する方法がある。

GCで分析する方法は、1990年代に入って、トロポロンを含む弱極性溶媒で抽出し、アルキル化を行って全てのスズをテトラアルキルスズに変換した後、GCに注入し、有機スズ用フィルターを装着した炎光分析器(FPD)で定量する方法に収束しつつある。この方法に到達するまでに、さまざまな試みがなされてきた。抽出溶媒の種類、GCに注入する前の誘導体化、検出器の改良、内部標準物質の利用である。これらの各点について種々の方法の利点・欠点をあげ、上記の方法に収束する必然性を明らかにした。

水素化物発生-沸点差分分離-原子吸光法は本研究のルーチン分析としておこなった方法である。本法は、水中の有機スズを水素化ホウ素ナトリウムの作用で揮発性の有機スズ水素化物を発生させ、これを液体窒素でトラップした後、加熱して沸点差に従って分離し、石英管内水素フレイムを備えた原子吸光法で定量するものである。水中の100ng/Lオーダーのジブチルスズ(DBT)とTBTを15分/検体と迅速に分析できる。本法の装置を作成し、安定した分析を行うための種々の検討を行った。中でも、トラップ/カラムに従来から使われていたU字管に代え、W字管を用いたことで分析の安定性の著しい向上が見られた。W字管の前半部分は空(から)で、後半のU字部分に充填剤を詰める。すると、水素化物と共にトラップ/カラムに運ばれる水分・塩分は、前半のU部分で止まる。U字管のままで水分・塩分が充填剤に到達し易く、これらが充填剤を活性化し、不安定な有機スズ水素化物を吸着・分解してしまう。W字管は、このようなメカニズムによる充填剤の活性化を防ぐ役割がある。この改良で、1本のトラップ/カラムで連続して分析できる検体数が従来の10数から100以上へ飛躍的に増えた。

3章では、有機スズの物理化学的性質の整理、TBTを対象として、水中での光分解、生物分解、底質中での分解について実験を行い、さらに水中からの揮散の可

能性について、検討した。

一般に有機スズ(R_nSnX_{4-n})は、アルキル鎖の数が増える(nが大きくなる)ほど親油性を増し、アルキル鎖が大きく(Rの炭素鎖が長く)なるほど、高沸点となる。従って、TBTは親油性、高沸点の部類である。一見、PCB等と同様に感じられるが、特徴的なのは、イオン性の一面を持つため、水中で様々な形態をとる点である。このことは、水中のTBTの挙動が、マトリックス水に影響されることを示唆するものである。

水中のTBTの光分解は、マトリックスによる影響を受ける端的な例であった。太陽光の照射で、多量の塩化物イオン共存化(海水など)では、分解が速く進む(半減期10時間)が、蒸留水中では遅い(半減期50時間)。また、光分解に大きく寄与する波長域は、紫外線領域であることを、二種類の人工光源と太陽光線による照射実験で明らかにした。

水中のTBTの生物分解は、沿岸水域では比較的速い(半減期は、夏期で1週間、冬期で4週間)。しかし、これらの水を1.0μmのグラスファイバーろ紙でろ過を行ってから実験を行うと、分解が遅くなる(半減期が数倍)。このことは、分解を担う微生物が、比較的、粒径の大きい微生物に片寄っていることを示すものであり、SS濃度の低い貧栄養水域での生物分解が遅いことが推測できる。

嫌気状態の底質中でのTBTの分解は、滅菌した試料と非滅菌試料で同程度の速度(半減期460日)であった。すなわち、底質中での分解は非生物的反応であることが明きらかとなった。

従来、TBTの揮散による減少は無視できるものと考えられてきた。しかし、水中の生物分解の対照実験で有意に濃度減少が見られ、その速度は海水マトリックスの方が、淡水マトリックスよりも速かった。TBTは、淡水中ではTBT_{aq}やTBT_{OH}が多いが、海水中では60%がTBTC1をつくる。そこで、TBTC1の状態では揮散するのではないかと考え、気-液界面の二重境膜理論を適用して、水中の生物分解の対照実験で、見られた半減期(水深30cmの海水で70日)は、十分に起こり得ることがわかった。一方、水深数m以上の実環境では、無視できるほどの寄与である。揮散は、実環境では無視できても、実験系では考慮が必要なプロセスと考えられる。

4章では、水-底質間でのDBT、TBTの挙動を調べた。海水-底質土間での収着に関する実験、底質内での拡散係数の推定、水-底質界面の物質移動速度係数の実測、および汚染底質土が巻き上げられたときの脱着速度である。

水-底質土間での収着はあらゆる挙動推定の基礎となるものである。2種類の底質土で実験を行い、片方では可逆的で分配係数はDBT、TBT共に1500~3000(L/kg)であったが、他方では収着は不可逆的であった。以降、水-底質系での挙動に関する実験・検討は可逆性を示した底質土を用いて行った。

底質内での拡散による化学物質の輸送は、収着による遅れが起こる。この理論的な取扱いは、若干混乱していると思われたため、本研究では、その整理を行い、分配係数からTBTの拡散係数を推定した。

水-底質間の物質移動をモデル化することは、水中濃度と底質中濃度の測定値を評価する上で、ぜひとも必要である。一つの方法として、底質間隙水中の拡散が律速となるとする考え方ができるが、これには些か無理があるように感じられる。直上水の乱れが底質間隙水の運動を引き起こし、鉛直方向に拡散係数が変化するという仮定を設けることになるだろうが、その定量的な取扱いが煩雑である。それよりも、底質表面と直上水の物質移動モデルとして、境膜抵抗モデルを導入し、物質移動速度係数が直上水の乱れに影響されると考えた方が、解析・環境への適用共に平易になる。このような考え方から、物質移動速度係数を求める実験を行った。その結果、境膜モデルは、水-底質、底質-水の双方の移動について適用でき、物質移動速度係数の値は直上水の乱れに影響され、 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ (m/s)のオーダーであることが確認された。

底質中の化学物質の直上水への放出を評価するとき、底質が巻き上げられた時の効果を無視することができない。底質が巻き上げられると、間隙水の放出のみならず粒子からの脱着による直上水への溶出も相当な寄与をするものと考えられる。そこで、浮遊底質土粒子と海水が連続的に接触する装置を用いて、脱着速度を実測し、瞬間脱着と一次脱着に分けて解析した。その結果、TBTの場合、瞬間脱着割合：0.16 (-) (粒子が直上水と接触した瞬間に、粒子に吸着していたTBTの16%が溶出する) および一次脱着速度定数： 2.3×10^{-4} (1/sec) が得られ、DBTや亜鉛（金属の一例として同時に実験を行った）よりも、著しく脱着し易いことが明らかになった。

5章では、船底塗料に使用されるTBTの環境中での運命の評価を行った。コンパートメントモデルを中心とした概念・手法の整理の後、TBTの環境挙動に関連するパラメータ値の推定を行い、評価環境中でのTBTの環境運命を予測するモデルを作成し、試算した。

化学物質の環境中での挙動を考えると、多相環境を同時に取り扱う必要性が生じることが多い。このようなとき、環境を水、大気、底質などのコンパートメントに分割してモデル化する方法が有力である。この概念・手法の整理を行った。従来、コンパートメントモデルは、コンパートメント内は完全混合であると仮定するのが支配的であったが、特に底質・土壌に関しては鉛直方向の濃度分布を無視することができないと考えられる。従って、大気や水は完全混合である一方、土壌・底質を座標軸を持つコンパートメントとして取り扱うことが必要と考えられる。ところで、コンパートメントモデルは、概念は易しくとも、各相内の濃度表示方式がまちまちで、相間移動の記述の混乱を招きやすい。従って、モデルによる評価を行う際に、基準とする濃度表示方式を整理しておく必要がある。本研究では、SI単位系を用いて、各コンパートメント中の濃度を (mol/m^3) で統一し、そこから、溶存態および吸着態濃度を算出する方法を採用した。

水-底質系でのTBTの挙動を記述する環境モデルを作成した。環境モデルの特徴は、底質を完全混合の上層部（浮泥層コンパートメント）と鉛直方向に座標軸を持つ下層部（底質下層部コンパートメント）に分割したことである。この取扱いによって、水-底質間の物質移動を境膜モデルで表現し、同時に底質内での拡散移動を考慮することができる。また、沈降粒子や塗料片としてのTBTの底質への進入の記述が可能となる。

運命予測の計算を行うために、TBTの環境挙動に関連するパラメータを推定した。本研究の成果のみならず、文献でも多くの情報が得られている。パラメータ値は、環境要因によって変動するものである。その端的な例として水中での分解速度が挙げられる。水中での分解は、太陽光と生物によるものが考えられるが、その寄与率の程度は、環境の条件によって変化する。富栄養化した海域では、光の透過が十分でない一方、粒径の大きな微生物が多いため、生物分解が主要な寄与を占めるであろう。逆に、貧栄養域では、光分解が主要な寄与を占めものと考えられる。

TBTの環境運命に関する試算を行った。一定の速度でTBTが使用されるとき、各コンパートメント中の濃度上昇の様子を調べ、さらに、定常状態に達したときのTBTの流れを明らかにした。水-浮泥層間でのTBTの輸送は、吸着態よりも溶存態のものの方が寄与が大きく、また環境中での分解は水中での分解が最も寄与が大きいであろう。TBTの環境への進入経路別に比較すると、溶解して水中に進入するTBTよりも、塗料片として底質に直接進入するTBTの方が、底質汚染への寄与が大きく、残留性も高い。汚染された底質土を評価する目的で、巻き上げ時に水中のTBT濃度がどれだけ上がるのかを予測した。TBTの場合、深さ1cmの底質土（濃度均一と考える）が1時間巻き上げられると、直上水中濃度は間隙水中濃度の半分に達することが懸念される。汚染された底質土は、長期的には、化学物質の直上水

への放出と分解によって回復する。表層1cm付近までの汚染物質の消失は、分解よりも直上水への放出による寄与が大きい。しかし、さらに深い部分での汚染物質の消失は、分解による寄与の方が大きい。

以上が本研究の要約である。研究を進めていくに従って、TBTの使用に関して以下のような見解をもつに至った。

（TBTの使用について）

TBTは、貝類など、一部の弱い生物について強力な毒性を示すが、環境試料から検出された濃度レベルでは、ほ乳類に対しての毒性は問題とされない。TBTの残留性の大小は一概には決められない。というのは、水中での分解は、沿岸海域では非常に速い（半減期1週間～1カ月）ものの、底質中では半減期1年以上だからである。

この情報は、TBTの使用に当たって、思慮深い行動が必要であることを示す。すなわち、底質へのTBTの進入量を極力減らすように使用することが肝要である。これは、TBT塗料と塗装方法の改良で、実現可能であろう。しかし、TBTの濃度レベルを常に、数ng/L以下に抑えることは難しいかも知れない。現場での定期的なモニタリングを行い、使用用途や量をコントロールすることが望ましい。

TBTの使用を継続するという選択肢と並行して、代替物質の検討も必要である。TBTと代替物質のとの比較の為には、双方のリスク評価を同時に行う。TBTの代替物質として、代表的なものは、亜鉛系と銅系の塗料である。リスク比較の手法として最も簡単なものは、使用量と影響発現濃度の比から判断することであろう。さらに、環境残留性にも考慮が必要である。

本研究は、対象として船底塗料に使用されるTBTを用いたが、環境化学物質の研究の一つとしてとらえ、将来のこの分野の研究の方向性について言及したい。

（環境化学物質の研究の方向性）

現在、環境化学物質関連の研究例として、最も多いのは分析方法と測定値に関するものである。分析は正確であることが要求されることは言うまでもないが、さらに簡便であることと、安定していることが必要である。TBTの場合にも、分析方法の最高峰として君臨するのは、GC/質量分析計(MS)である。しかし、簡便性、安定性の面で、有機スズ用フィルター付きのFPDのほうが、優れているように思われる。さらに言えば、元試料から、数段の前処理工程の後に、GC注入サンプルを得るよりも、元試料を、直接分析に供することのできる水素化物発生-沸点差分離-原子吸光法の方が、前処理工程がないために、正確な値を得ることができるかも知れない。少なくとも、原子吸光法は、操作が簡便なため、試行錯誤で分析条件を変えつつ測定値を得ることができる。厳密さを追求する余り、分析操作が煩雑になるほど、誤った測定値を得るリスクが上がることを、常に意識しておく必要がある。

化学物質の挙動を支配している要因は多数ある。単純で基本的な要因のいくつかは、既に抽出されており、例えば、水相-油相の分配が挙げられる。化学物質の運命をこの基本的な評価軸で整理することは、継続されなければならない。基本的な評価軸として、未だ模索の段階であるものの例を挙げると、有機配位子存在下での分配、相間移動の速度の見積方法である。本研究でも水-底質の移動の見積に際して、原始的な実験を行っているが、この分野はさらに多くの化学物質に適用し、一般化を図る必要がある。

化学物質の環境中での分解についての一般論は、未だ確立されていない。特に実験値データを実環境中での分解性の推測に結びつける方法論が模索の段階であろう。実験値データは、あくまで特殊な環境での現象に基づくものである、実環境を意識した実験方法が必要とされるが、これは、必ずしも実環境を正確にシミュレートすることだけで、達成されるものではない。実験室が実環境よりも制御

可能であることを利用して、極端な模擬的環境を作りだし、考察に厚みを加えることも有効であろう。

環境濃度の測定や、挙動パラメータ値の推定と並んで、環境モデルを用いた汚染の評価、予測を行うことは、今後さらに増加するものと思われる。しかし、環境モデルを活用することは、実際の環境を再現することよりも、実環境では観測できない状況を仮想的に作り出して、現状評価や対策に役立てることである。化学物質を対象とする場合、環境への進人量やその経路は不明であることが多い。従って、特定の汚染源から排出される物質の拡散を予測するのは異質である。それよりも、複数のプロセスを比較して、どの寄与が大きいのかを考察したり、将来予測（環境への進人量が制御されたものとして）をすることが、環境モデルのふさわしい使われ方であろう。

これらの研究の方向性は、化学物質と環境との関係をより深く理解し、化学物質を賢く使う方法の模索に役立つものと思う。

Appendix 1 t推定による半減期の区間推定

本文中の光分解、生物分解のデータは全て、半減期の区間表示で表現している。この計算方法の根拠について概説する。

実験で得られたデータセット $(t_1, C_1) \dots (t_n, C_n)$ は次式に従うものとする。

$$C = C_0 e^{-rt} \quad (A1-1)$$

(A1-1) 式の両辺の対数をとると

$$\underbrace{\ln C}_y = \underbrace{\ln C_0}_a - \underbrace{r}_b \underbrace{t}_x \quad (A1-2)$$

すなわち、一次回帰式の係数 a, b を求める問題に帰着する。

一般に一次回帰の係数は次のように推定される。

$$y = a + bx$$

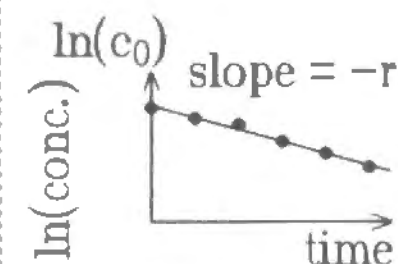
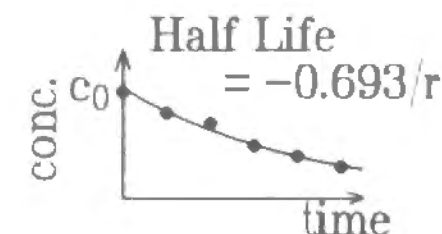
の係数 a, b の推定値は

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) y_i}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

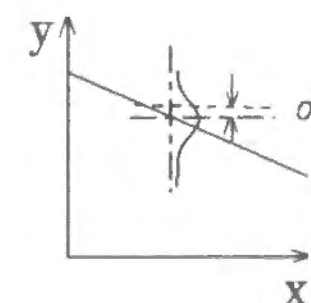
ところで、実測データ (x_i, y_i) が分布するとすれば、 a, b も幅をもった推定値になるはずである。ここで、 (x_i, y_i) が、任意の x に対して y が期待値： $\alpha + \beta x$ 、分散： σ^2 で分布するものとする。すなわち、

$$Y: N(\alpha + \beta X, \sigma^2) \quad (A1-3)$$



$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i$$



(x_i, y_i) が、(A1-3)に示すような分布をする時、
a, bの値は、次式のように正規分布する

$$a: N\left(\alpha, \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}\right) \sigma^2\right) \quad (A1-4)$$

$$b: N\left(\beta, \frac{\sigma^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}\right) \quad (A1-5)$$

ここで、bが正規分布する理由を示しておく。

$$b = \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \underbrace{(x_1 - \bar{x})}_{\text{定数}} y_1 + \dots + \underbrace{(x_n - \bar{x})}_{\text{定数}} y_n$$

\uparrow $N(\alpha + \beta x_1, \sigma^2)$
 \uparrow $N(\alpha + \beta x_n, \sigma^2)$

(A1-6)

すなわち、b は正規分布する確立変数の線型和である。

さて、a, b は正規分布するものの、未知数 σ を含んだ状態なので、区間推定に適さない。従って、未知数 σ を含まないt分布の変数をつくって、区間推定を行う。

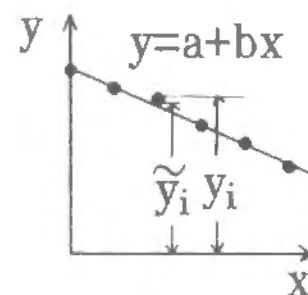
ここで、測定値(y_i)と回帰値(\tilde{y}_i)を定義する。
測定値(x_i, y_i)より a, b を推定(前ページの参照)し、各 x_i の値毎に y の回帰値(\tilde{y}_i)を得る。

$$\tilde{y}_i = a + bx_i \quad (A1-7)$$

さらに、 y_i と \tilde{y}_i よりカイ2乗分布する変数が得られる。(σを含む)。

$$\sum \left(\frac{\tilde{y}_i - y_i}{\sigma}\right)^2 : \chi^2(n-2) \quad (A1-8)$$

* $x_i: N(m_i, \sigma_i^2)$ の時、
 $\sum \alpha_i x_i: N(\sum \alpha_i m_i, \sum \alpha_i^2 \sigma_i^2)$
である。



* $y_i - y_i$ は、 y_i の直交変換で、
(n-2)個の $N(0, \sigma^2)$ 分布の
変数(互いに独立)

ここまでのところで、データの処理は、以下の変換を行っていることになる

$$\left(\begin{array}{l} y_1: N(\alpha + \beta x_1, \sigma^2) \\ y_2: N(\alpha + \beta x_2, \sigma^2) \\ \vdots \\ y_n: N(\alpha + \beta x_n, \sigma^2) \end{array} \right) \rightarrow \left(\begin{array}{l} a = \bar{y} - b\bar{x} : N\left(\alpha, \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}\right) \sigma^2\right) \\ b = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) y_i}{\sum (x_i - \bar{x})^2} : N\left(\beta, \frac{\sigma^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}\right) \\ (y_i - \tilde{y}_i)^2 : \chi^2(n-2) \end{array} \right)$$

n個の独立な正規分布する変数 2個の正規分布する変数と、自由度(n-2)のカイ2乗分布する変数

b の区間推定のために、正規分布する変数とカイ2乗分布する変数を組み合わせて、t分布する変数をつくる。

$$\frac{\frac{b - \beta}{\sigma}}{\sqrt{\frac{\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2}{(n-2)\sigma^2}}} = \frac{\frac{b - \beta}{\sigma}}{\frac{\sqrt{(n-2)\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2}}{\sqrt{\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2}}} = \frac{b - \beta}{\frac{\sqrt{(n-2)\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2}}{\sqrt{\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2}}} \quad (A1-9)$$

片側 5% (両側10%)の信頼区間内にデータが入っているとすれば、

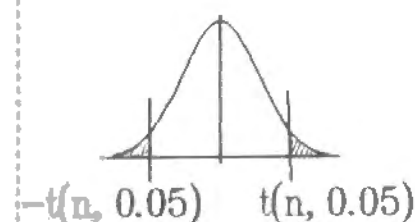
$$-t(n-2, 0.05) \leq \frac{\sqrt{(n-2)\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2}}{\sqrt{\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2}} (b - \beta) \leq t(n-2, 0.05) \quad (A1-10)$$

(A1-10)の不等式を、 β について解くことによって、 β の値を、推定することができる。すなわち、

* $X: N(0, 1)$
 $Y: \chi^2(n)$
のとき、

$$t = \frac{X}{\sqrt{\frac{Y}{n}}}$$

は、自由度nのt分布に従う。



$$t(5, 0.05) = 2.015$$

$$t(6, 0.05) = 1.943$$

$$t(7, 0.05) = 1.895$$

⋮

$$t(\infty, 0.05) = 1.645$$

$$\beta = b \pm t(n-2, 0.05) \cdot \frac{\sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2}}{\sqrt{n-2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{A1-11})$$

自由度にあわせて、 y の不偏分散: S_{yy}
適当な値を入れる。

によって、区間推定ができる。

さらに半減期は、

$$\text{半減期} = 0.693/\beta \quad (\text{A1-12})$$

で算出する。

Appendix 2 収着性物質の拡散方程式の取扱い

本文中に示した式は、半無限領域の拡散方程式の解として馴染み深いものであるが、収着性化学物質の取扱いについて補足する。

一般的な拡散方程式（半無限領域） (A2-1)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}$$

$$C = C^* \text{ at } Z = 0 \quad (\text{B.C.1})$$

$$C = C_0 \text{ at } Z = \infty \quad (\text{B.C.2})$$

$$C = C_0 \text{ at } t = 0 \quad (\text{I.C.})$$

の解は、

$$C = C_0 + (C^* - C_0) \operatorname{erfc}\left(\frac{Z}{\sqrt{2Dt}}\right)$$

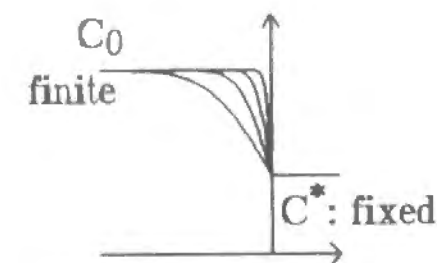
であり、 $Z = 0$ でのフラックスは、

$$\begin{aligned} \left. (f/ux) \right|_{Z=0} &= -D \left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{Z=0} \\ &= \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (C^* - C_0) \end{aligned}$$

上記の解は、一般的な拡散方程式に対するものであり、多孔質内部を物質が拡散する場合も、同様に適用できる。多孔質を屈曲毛細管に見立てて、内部拡散係数を代入すればよい。 $Z = 0$ でのフラックスは、

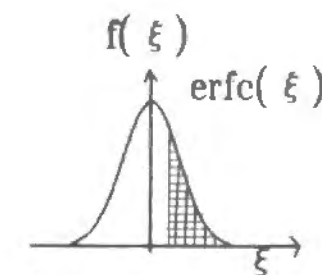
$$(f/ux) = \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} (C^* - C_0) \quad (\text{A2-2})$$

となり、 D_1 が D より小さい分だけ、フラックス



diffusion: semifinite

$$\operatorname{erfc}(\xi) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\xi \exp(-\xi^2) d\xi$$



$$\int_0^\infty f(\xi) d\xi = 2$$

* 屈曲毛細管については、
本文中の図4-4を参照。

が、減少する。

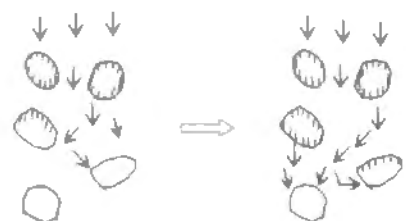
ところが、吸着性物質の場合、化学物質が間隙水中を移動する過程で、固相と吸着を行う。例えば、汚染されていない部分へ化学物質が移動していくときには、間隙水に乗ってやってきた化学物質が、非汚染部の間隙水に入るや否や、非汚染部の固相表面に捕足されてしまう。逆に汚染されている部分から化学物質が放出される時には、間隙水の化学物質が消費されても、なお固相中に保持されていた化学物質が間隙水に補給されることになる。すなわち、吸着性物質の移動のフラックスは、間隙水中の濃度勾配の割には、固相との吸着ゆえ、非吸着性物質のフラックスより大きくなるはずである。

従って本文中の(4-18)式では、吸着性物質のフラックスが記述されており、これは非吸着性物質のフラックスより、 $\sqrt{\alpha}$ 倍だけ大きい。

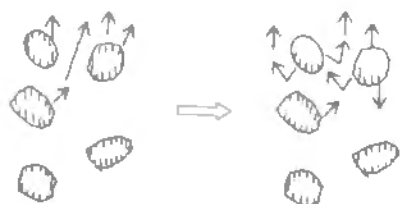
当然、 α が入っている式を一般式と考え、非吸着性物質については $\alpha=1$ を代入するものと考えることが可能である。

なお、次ページに、拡散方程式を解く際に溶存態基準で解析したものと、総濃度基準で解析したものを比較して示す。

吸着性物質の移動



非汚染部に拡散すると、新たに吸着する。



間隙水中の汚染物質が流出しても、粒子から脱着して、補給される。

本文中(4-18)式

$$(f/ux) = \sqrt{\frac{\alpha D_1}{\pi t}} (C_p^* - C_{p0})$$

溶存態基準の解析

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} = \frac{D_1}{\alpha} \frac{\partial^2 C_r}{\partial Z^2}$$

$$(f/ux) = -D_1 \frac{\partial C_r}{\partial Z} \Big|_{Z=0}$$

これらは異なるので、

$$\frac{(f/ux)_{Z=0}}{\alpha} = -\frac{D_1}{\alpha} \frac{\partial C_r}{\partial Z}$$

を考える

$$\frac{(f/ux)_{Z=0}}{\alpha} = \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} (C_p^* - C_{p0})$$

$$\therefore (f/ux) \Big|_{Z=0} = \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} (C_p^* - C_r) \times \alpha$$

$$(f/ux) \Big|_{Z=0} = \sqrt{\frac{\alpha D_1}{\pi t}} (C_p^* - C_{r0})$$

一致する

総濃度基準の解析

$$\frac{\partial C_{s+1}}{\partial t} = D_{s+1} \frac{\partial^2 C_{s+1}}{\partial Z^2}$$

$$(f/ux) = -D_{s+1} \frac{\partial C_{s+1}}{\partial Z}$$

(A2-1)式と全く同型

$$C_{sed} = C_{sed0} + (C_{sed}^* - C_{sed0}) \operatorname{erfc} \left(\frac{Z}{\sqrt{2 D_{s+1} t}} \right)$$

$$(f/ux) = \sqrt{\frac{D_{s+1}}{\pi t}} (C_{sed}^* - C_{sed0})$$

$$C_{sed}^* = \alpha C_r$$

$$D_{s+1} = D_1 / \alpha$$

謝辞

本研究は、著者が京都大学工学研究科衛生工学専攻前期修上過程および後期博士過程に在籍している間に行った研究をとりまとめたものである。

本研究は、有機スズ化合物、とりわけTBTを対象にしたものである。この化学物質を追いかける発端となったのは、京都大学環境保全センター高月紘教授より、化学物質の運命予測モデルが興味深いものであることと、環境中の有機金属に関する研究の必要性が高まっていることを指摘頂いたことに、大きく由来する。

京都大学工学研究科環境地球工学専攻井上頼輝教授および京都大学工学研究科環境微量汚染物質制実験施設松井三郎教授より、本論文の取りまとめに際し、全般にわたって、著者には思いもよらなかったような、ご指摘・助言を頂いた。

運命予測とTBT関連の文献を頼りに研究に着手したわけだが、環境モデルの作成、分析方法の確立、実験方法等で、著者は幾度となく迷走した。その度に、京都大学環境保全センター酒井伸一博士より、少々の迷走を容認しつつ、的確なアドバイスを頂いた。

分解、分配、移動の各パラメータを求めるための実験では、物理化学的な取扱いを多く必要とするため、京都大学環境保全センター米田村實信博士より、実験条件や解析方法について、多くの有益な助言と討論をして頂いた。

分析装置の作成には、京都大学環境保全センター真島敏行技官に大いなる協力を頂いた。また、分析・実験の操作上のご指導を、京都大学環境保全センター本田由治技官より賜った。

上記に記した方々に感謝の意を表します。